

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038963**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.16

(21) Номер заявки
201990641

(22) Дата подачи заявки
2014.06.30

(51) Int. Cl. **C10G 45/00** (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)
C10G 65/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРОЙ НЕФТИ

(31) **13174759.4**

(32) **2013.07.02**

(33) **EP**

(43) **2019.08.30**

(62) **201690126; 2014.06.30**

(56) **WO-A1-2006137615**
US-A1-2007062848
US-A1-2003221990
US-A-3891539
US-A-3449460

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA); САБИК
ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Вард Эндрю Марк (GB),
Нарайанасвами Равичандер (IN),
Опринс Арно Йоханнес Мария (NL),
Раджагопалан Виджайананд (IN),
Схарлаккенс Эгидиус Якоба Мария,
Веласко Пелаз Раул (NL)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б., Чекалкин А.Ю. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу переработки сырой нефти, в котором сырую нефть подвергают перегонке сырой нефти с образованием газовой фракции, кубовых остатков и по меньшей мере одного из керосина и газойля. Кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков с образованием по меньшей мере сжиженного нефтяного газа (СНГ), легкого дистиллята, среднего дистиллята или их комбинаций. Осуществляют контактирование по меньшей мере части среднего дистиллята, образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, и керосина и/или газойля, полученного с помощью перегонки сырой нефти, с водородом в присутствии катализатора в условиях реакции, достаточных для получения, по меньшей мере, СНГ и образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята. Причем указанное облагораживание кубовых остатков включает стадии, на которых осуществляют разделение кубовых остатков, полученных с помощью перегонки сырой нефти, на остаток вакуумной перегонки и вакуумный газойль; подвергают указанный остаток вакуумной перегонки гидрокрекингу остатка вакуумной перегонки с образованием среднего дистиллята, СНГ, тяжелого дистиллята или их комбинаций; подвергают указанный вакуумный газойль и тяжелый дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга остатка вакуумной перегонки, гидрокрекингу вакуумного газойля с образованием дополнительного СНГ, дополнительного среднего дистиллята и дополнительного легкого дистиллята.

B1**038963****038963****B1**

Настоящее изобретение относится к способу переработки сырой нефти.

Ранее было описано, что нефтепереработка сырой нефти может быть комбинирована с расположенными ниже по потоку химическими установками, такими как установка пиролиза/парового крекинга, для повышения образования высокоценных химических продуктов за счет образования топлив.

В US 3702292 описана схема комбинированной нефтеперерабатывающей установки для производства топлива и химических продуктов, включающая в себя средство перегонки сырой нефти, средство гидрокрекинга, средство замедленного коксования, средство риформинга, средство производства этилена и пропилена, включающее в себя установку пиролиза/парового крекинга и установку разделения продуктов пиролиза, средство каталитического крекинга, средство извлечения ароматического продукта, средство извлечения бутадиена и средство алкилирования во взаимосвязанной системе для осуществления конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты, составляющие примерно 50%, и конверсии сырой нефти в топливо, составляющие примерно 50%.

Основной недостаток традиционных средств и методов для комбинирования операций нефтепереработки с расположенными ниже по потоку химическими установками для производства нефтехимических продуктов заключается в том, что такие комбинированные процессы по-прежнему производят значительные количества топлива. Кроме того, традиционные средства и методы для комбинирования операций нефтепереработки с расположенными ниже по потоку химическими установками имеют относительно низкую эффективность по углероду, имея в виду конверсию сырой нефти в нефтехимические продукты. В US 3702292, например, описан способ, имеющий эффективность по углероду менее 50 мас.% по показателю конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты.

Задачей настоящего изобретения является предложить средства и методы для комбинирования операций нефтепереработки с расположенными ниже по потоку химическими установками, которые дают повышенное образование нефтехимических продуктов за счет образования топлив и топливного газа. Еще одной задачей настоящего изобретения является предложить средства и методы для комбинирования операций нефтепереработки с расположенными ниже по потоку химическими установками, которые имеют повышенную эффективность по углероду по показателю конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты.

Решение указанной задачи достигается в вариантах осуществления изобретения, описанных ниже в настоящем документе и охарактеризованных в формуле изобретения.

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу переработки сырой нефти. Этот способ также представлен на фиг. 1-4, которые дополнительно описаны ниже.

Соответственно настоящее изобретение предлагает способ переработки сырой нефти, включающий в себя стадии, на которых

подвергают сырую нефть перегонке сырой нефти с образованием газовой фракции, кубовых остатков и по меньшей мере одного из керосина и газойля;

подвергают кубовые остатки облагораживанию кубовых остатков с образованием, по меньшей мере, сжиженного нефтяного газа (СНГ), легкого дистиллята, среднего дистиллята или их комбинаций, причем указанное облагораживание кубовых остатков включает стадии, на которых

осуществляют разделение кубовых остатков, полученных с помощью перегонки сырой нефти, на остаток вакуумной перегонки и вакуумный газойль;

подвергают указанный остаток вакуумной перегонки гидрокрекингу остатка вакуумной перегонки с образованием СНГ, легкого дистиллята, среднего дистиллята, тяжелого дистиллята или их комбинаций; и

подвергают тяжелый дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга остатка вакуумной перегонки, рециркуляции на гидрокрекинг остатка вакуумной перегонки с образованием дополнительного СНГ, дополнительного среднего дистиллята и дополнительного легкого дистиллята;

осуществляют гидрокрекинг с размыканием ароматического кольца по меньшей мере части среднего дистиллята, образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, указанного вакуумного газойля и керосина и/или газойля, полученного с помощью перегонки сырой нефти, с водородом в присутствии катализатора в условиях реакции, достаточных для получения по меньшей мере СНГ и образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята; и

подвергают по меньшей мере один из СНГ из газовой фракции, полученной перегонкой сырой нефти, СНГ, образованного с помощью гидрокрекинга остатка вакуумной перегонки, СНГ, образованного с помощью указанной стадии гидрокрекинга с размыканием ароматического кольца, или их комбинацию, разделению газа для разделения различных соединений на отдельные потоки, причем указанные потоки содержат этан, пропан и бутаны; и подвергают указанные потоки синтезу олефинов, включающему пиролиз этана, дегидрирование пропана и дегидрирование бутана или объединенное дегидрирование пропана и бутана.

Предпочтительно условия реакции на указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца включают температуру от 200 до 600°C, давление от 0,2 до 20 МПа и среднечасовую скорость подачи сырья от 0,1 до 10 ч⁻¹.

Предпочтительно катализатор на указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца содержит Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинации, в металли-

ческой или металл-сульфидной форме, нанесенный на кислотный твердый материал, включающий оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния, цеолиты, или их комбинации.

Предпочтительно в способе СНГ, образованный с помощью указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца, подвергают синтезу олефинов.

Традиционно, нефтехимические продукты, такие как C2 и C3 олефины, получают с помощью подвергания сырой нефти процессу перегонки и с помощью подвергания полученных таким образом определенных фракций сырой нефти процессу переработки. В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что эффективность по углероду комбинированного способа конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты может быть повышена с помощью гидрокрекинга одной или более фракции, выбранной из нефти, керосина и газойля, т.е. C5+ углеводородов, с образованием СНГ и последующей конверсией СНГ, полученного с помощью указанного гидрокрекинга, в олефины, по сравнению со способом, в котором такие же фракции сырой нефти непосредственно подвергают паровому крекингу. Используемый в настоящем документе термин "эффективность по углероду по показателю конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты" или "эффективность по углероду" относится к мас.% углерода, содержащегося в нефтехимических продуктах от общего содержания углерода в сырой нефти, при этом указанные нефтехимические продукты выбирают из группы, состоящей из этилена, пропилена, бутадиена, бутилена-1, изобутилена, изопрена, циклопентадиена (CPTD), бензола, толуола, ксилола и этилбензола. Кроме того, преимущества, связанные со способом настоящего изобретения, включают сниженные капитальные затраты, более высокое молярное отношение пропилен к этилену и повышенное образование БТК по сравнению со способом, в котором нефтехимические продукты получают с помощью подвергания фракций сырой нефти жидкому паровому крекингу.

Соответственно способ настоящего изобретения включает подвергание C5+ углеводородов гидрокрекингу с образованием СНГ и подвергание полученного таким образом СНГ синтезу олефинов. В способе настоящего изобретения C5+ углеводороды предпочтительно не подвергаются синтезу олефинов.

Термин "одна или более фракция, выбранная из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе" означает, что указанная одна или более фракция, выбранная из нефти, керосина и газойля образуются с помощью технологической стадии перегонки сырой нефти, входящей в состав комбинированного способа настоящего изобретения. Кроме того, термин "образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе" означает, что указанный образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят получены с помощью технологической стадии в нефтеперерабатывающей установке, входящей в состав комбинированного способа настоящего изобретения.

В настоящем изобретении сырье для установки гидрокрекинга содержит

одну или более фракцию, выбранную из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Предпочтительно сырье для установки гидрокрекинга, используемое в настоящем изобретении, содержит

две или более фракции, выбранные из нефти, керосина и газойля, полученные с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Более предпочтительно сырье для установки гидрокрекинга, используемое в настоящем изобретении, содержит:

нафту, керосин и газойль, полученные с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Особенно предпочтительно сырье для установки гидрокрекинга, используемое в настоящем изобретении, содержит

одну или более фракцию, выбранную из нефти, керосина и газойля, полученные с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и

образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученный в указанном способе.

Еще более предпочтительно сырье для установки гидрокрекинга, используемое в настоящем изобретении, содержит

две или более фракции, выбранные из нефти, керосина и газойля, полученные с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Наиболее предпочтительно сырье для установки гидрокрекинга, используемое в настоящем изобретении, содержит

нафту, керосин и газойль, полученные с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Известный уровень техники описывает способы производства нефтехимических продуктов из определенного углеводородного сырья, такого как определенные фракции сырой нефти и/или дистилляты, полученные из нефтеперерабатывающей установки.

В WO 2006/137615 A1, например, описан способ для повышения образования C2-C4 легких олефиновых углеводородов с помощью комбинирования способа получения легкого олефинового углеводородного соединения из углеводородного сырья, включающий подачу указанного углеводородного сырья в пиролизную печь для осуществления реакции пиролиза, подачу отделенного пиролизного бензина, образованного в реакции пиролиза, углеводородного сырья и водорода в зону реакции, для конверсии указанного углеводородного сырья в присутствии катализатора в ароматическое углеводородное соединение и неароматический углеводород, который богат СНГ, с помощью реакции гидрокрекинга. Продукты реакции гидрокрекинга подвергают газожидкостной сепарации, при этом полученные в результате газообразные компоненты, содержащие этан и СНГ, направляются в тот же самый процесс сжатия и фракционирования, использованный для разделения продуктов, полученных в реакции пиролиза. В WO 2006/137615 A1 также описано, что C2-C4 парафины, полученные в процессе сжатия и фракционирования, использованном для разделения продуктов, полученных в реакции пиролиза, могут быть направлены в пиролизную печь. Способ WO 2006/137615 A1, в числе прочего, характеризуется тем, что углеводородное сырье имеет точку кипения 30-250°C и может быть выбрано из группы, состоящей из риформата, пиролизного бензина, бензина каталитического крекинга с псевдооживленным катализатором, содержащей C9+ ароматические соединения смеси, нафты, и их смесей. WO 2006/137615 A1, соответственно, не описывает комбинированный способ конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты. Более того, в WO 2006/137615 A1 указано, что углеводородное сырье должно непосредственно подвергаться жидкому паровому крекингу. Таким образом, WO 2006/137615 A1 не описывает, что было бы предпочтительно сначала подвергать углеводородное сырье гидрокрекингу с образованием СНГ и затем подвергать полученный таким образом СНГ синтезу олефинов вместо подвергания указанного углеводородного сырья непосредственно синтезу олефинов.

В US 2007/0062848 A1 описан способ обработки углеводородных соединений, содержащих два или более конденсированных ароматических кольца, с насыщением по меньшей мере одного кольца и последующим отрывом образующегося в результате насыщенного кольца от ароматической части соединения с образованием потока C2-C4 алканов и потока ароматических соединений. Поток C2-C4 алканов, образованный в указанном способе, подается в установку крекинга углеводородов, так что водород из установки крекинга может использоваться для насыщения и разрыва соединений, содержащих два или более конденсированных ароматических кольца. В WO 2006/137615 A1 не описано, что фракции сырой нефти, такие как нафта и дизельное топливо или дистилляты, образованные в способе, такие как бензин установки каталитического крекинга или бензин, полученный в установке размыкания ароматического кольца, могут быть подвергнуты гидрокрекингу с образованием СНГ и БТК.

В US 2003/0221990 A1 описан способ многоступенчатого гидрокрекинга, в котором легкие продукты первой ступени, такие как нафта, керосин и дизельное топливо, объединяются с нафтой, керосином и дизельным топливом из других источников и возвращаются после фракционирования на вторую ступень (или последующую ступень) установки гидрокрекинга для образования более легких продуктов, таких как газ и нафта. В US 2003/0221990 A1 не описан синтез олефинов.

В US 3891539 описан способ гидрокрекинга для конверсии тяжелого углеводородного масла в топливе. Способ из US 3891539, в числе прочего, включает в себя гидрокрекинг сырья тяжелого углеводородного масла в первой зоне гидрокрекинга в присутствии пористого катализатора гидрокрекинга с образованием, главным образом, газойля, и гидрокрекинг полученного таким образом газойля во второй зоне гидрокрекинга с образованием бензина. В US 3891539 не описаны технологические стадии, подходящие для производства нефтехимических продуктов, таких как БТК или олефины.

В US 3449460 описан способ облагораживания ароматического углеводородного сырья, имеющего точку кипения до 200°C, включающий в себя разделение указанного сырья на первую фракцию, кипящую от 80 до 120°C, и вторую фракцию, кипящую от 120 до 200°C, и направление первой фракции на первую и последующие ступени зоны гидрооблагораживания, направление указанной второй фракции в зону гидрирования и подачу гидрированной фракции на вторую ступень зоны гидрооблагораживания. В US 3449460 не описан способ конверсии углеводородов, имеющих точку кипения 200°C или более. Кроме того, в US 3449460 не описан синтез олефинов.

Термин "сырая нефть", используемый в настоящем документе, относится к нефти, добытой из геологических пластов, в непереработанном виде. Термин "сырая нефть" также следует понимать как включающий сырую нефть, которая подвергалась водонефтяной сепарации и/или газонефтяной сепарации, и/или обессоливанию, и/или стабилизации. Любая сырая нефть подходит в качестве исходного материала

для способа данного изобретения, в том числе аравийская тяжелая (Arabian Heavy), аравийская легкая (Arabian Light), другие сорта нефти Персидского залива, Брент (Brent), североморская нефть, североафриканская и западноафриканская нефть, индонезийская нефть, китайская нефть и их смеси, но также сланцевая нефть, битуминозные пески, газовые конденсаты и масла, полученные из биологического сырья. Сырая нефть, используемая в качестве сырья для способа настоящего изобретения, предпочтительно является обычной нефтью, имеющей плотность в градусах API более 20, определяемую по стандарту ASTM D287. Более предпочтительно, сырая нефть, используемая в способе настоящего изобретения, является легкой сырой нефтью, имеющей плотность в градусах API более 30. Наиболее предпочтительно, сырая нефть, используемая в способе настоящего изобретения, содержит аравийскую легкую сырую нефть. Аравийская легкая сырая нефть, как правило, имеет плотность в градусах API в диапазоне 32-36° API и содержание серы в диапазоне 1,5-4,5 мас. %.

Термин "нефтехимические продукты", используемый в настоящем документе, относится к химическим продуктам, полученным из сырой нефти, которые не используются в качестве топлива. Нефтехимические продукты включают в себя олефины и ароматические соединения, которые используются в качестве базового сырья для производства химических продуктов и полимеров. Высокоценные нефтехимические продукты включают олефины и ароматические соединения. Типичные высокоценные олефины включают без ограничения этилен, пропилен, бутадиен, бутилен-1, изобутилен, изопрен, циклопентадиен и стирол. Типичные высокоценные ароматические соединения включают без ограничения бензол, толуол, ксилол и этилбензол.

Термин "топливо", употребляемый в настоящем документе, относится к продуктам, полученным из сырой нефти, используемым в качестве энергоносителя. В отличие от нефтехимических продуктов, которые представляют собой набор четко определенных соединений, топлива обычно являются сложными смесями различных углеводородных соединений. Топлива, обычно получаемые на нефтеперерабатывающих заводах, включают без ограничения бензин, реактивное топливо, дизельное топливо, мазут и нефтяной кокс.

Термин "газы, образованные установкой перегонки сырой нефти" или "газовая фракция", употребляемый в настоящем документе, относится к фракции, полученной в процессе перегонки сырой нефти, которая является газообразной при температуре окружающей среды. Соответственно, "газовая фракция", полученная с помощью перегонки сырой нефти, содержит главным образом C1-C4 углеводороды и может дополнительно содержать примеси, такие как сероводород и углекислый газ. В данном описании другие нефтяные фракции, полученные перегонкой сырой нефти, называются "нафта", "керосин", "газойль" и "кубовые остатки". Термины нафта, керосин, газойль и кубовые остатки используются здесь, как имеющие свое общепринятое значение в области процессов нефтепереработки; см. Alfke et al. (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, и Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. В этом отношении следует отметить, что могут быть перекрытия между различными фракциями перегонки сырой нефти из-за сложной смеси углеводородных соединений, содержащихся в сырой нефти, и технических ограничений процесса перегонки сырой нефти. Предпочтительно, термин "нафта", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 20-200°C, более предпочтительно примерно 30-190°C. Предпочтительно легкая нафта представляет собой фракцию, имеющую диапазон точек кипения примерно 20-100°C, более предпочтительно примерно 30-90°C. Тяжелая нафта предпочтительно имеет диапазон точек кипения примерно 80-200°C, более предпочтительно примерно 90-190°C. Предпочтительно термин "керосин", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 180-270°C, более предпочтительно примерно 190-260°C. Предпочтительно термин "газойль", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 250-360°C, более предпочтительно примерно 260-350°C. Предпочтительно термин "кубовые остатки", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей точку кипения более чем примерно 340°C, более предпочтительно более чем примерно 350°C.

Используемый в настоящем документе термин "нефтеперерабатывающая установка" относится к участку нефтехимического заводского комплекса для химической конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты и топлива. В этом отношении следует отметить, что установка для синтеза олефинов, такая как установка парового крекинга, также рассматривается как "нефтеперерабатывающая установка". В данном описании различные потоки углеводородов, образованные нефтеперерабатывающими установками или полученные при работе нефтеперерабатывающей установки, называются образованными нефтеперерабатывающей установкой газами, образованным нефтеперерабатывающей установкой легким дистиллятом, образованным нефтеперерабатывающей установкой средним дистиллятом, образованным нефтеперерабатывающей установкой тяжелым дистиллятом. Соответственно образованный нефтеперерабатывающей установкой дистиллят получают в результате химической конверсии с последующим разделением, например, с помощью перегонки или с помощью экстракции, что отличается от фракции сырой нефти. Термин "образованные нефтеперерабатывающей установкой газы" относится к фракции про-

дуктов, полученных на нефтеперерабатывающей установке, которая является газообразной при температуре окружающей среды. Соответственно, образованный нефтеперерабатывающей установкой газовый поток может содержать газообразные соединения, такие как СНГ и метан. Другими компонентами, содержащимися в образованном нефтеперерабатывающей установкой газовом потоке, могут быть водород и сероводород. Используемые в настоящем документе термины "легкий дистиллят", "средний дистиллят" и "тяжелый дистиллят" имеют свое общепринятое значение в области процессов нефтепереработки; см. Speight, J. G. (2005) loc.cit. В этом отношении следует отметить, что могут быть перекрытия между различными фракциями перегонки сырой нефти из-за сложной смеси углеводородных соединений, содержащихся в потоке продуктов, образованном при работе нефтеперерабатывающей установки, и технических ограничений процесса перегонки, используемого для разделения различных фракций. Предпочтительно, образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий диапазон точек кипения примерно 20-200°C, более предпочтительно примерно 30-190°C. "Легкий дистиллят" часто относительно богат ароматическими углеводородами, имеющими одно ароматическое кольцо. Предпочтительно, образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий диапазон точек кипения примерно 180-360°C, более предпочтительно примерно 190-350°C. "Средний дистиллят" часто относительно богат ароматическими углеводородами, имеющими два ароматических кольца. Предпочтительно, образованный нефтеперерабатывающей установкой тяжелый дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий точку кипения более чем примерно 340°C, более предпочтительно более чем примерно 350°C. "Тяжелый дистиллят" часто относительно богат углеводородами, имеющими конденсированные ароматические кольца.

Термин "алкан" или "алканы", используемый в настоящем документе, имеют свое устоявшееся значение и соответственно описывает ациклические разветвленные или неразветвленные углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} , и, следовательно, полностью состоящие из атомов водорода и насыщенных атомов углерода; см., например, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (1997). Термин "алканы" соответственно описывает неразветвленные алканы ("нормальные парафины" или "н-парафины" или "н-алканы") и разветвленные алканы ("изопарафины" или "изоалканы"), но исключает нафтенy (циклоалканы).

Термин "ароматические углеводороды" или "ароматические соединения" очень хорошо известен в области техники. Соответственно, термин "ароматический углеводород" относится к циклически сопряженному углеводороду с устойчивостью (за счет делокализации), которая значительно больше, чем у гипотетической локализованной структуры (например, структуры Кекуле). Наиболее распространенным способом определения ароматичности данного углеводорода является наблюдение диатропичности в 1H -ЯМР спектре, например, присутствие химических сдвигов в диапазоне от 7,2-7,3 ч/млн для протонов бензольного кольца.

Термины "нафтенy углеводороды" или "нафтенy", или "циклоалканы", используемые в настоящем документе, имеют свое устоявшееся значение и соответственно описывают насыщенные циклические углеводороды.

Используемый в настоящем документе термин "олефин" имеет общепринятое значение. Соответственно, олефин относится к ненасыщенному углеводородному соединению, содержащему по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную связь. Предпочтительно, термин "олефины" относится к смеси, содержащей два или более соединения из этилена, пропилена, бутадиена, бутилена-1, изобутилена, изопрена и циклопентадиена.

Термин "СНГ", используемый в настоящем документе, является общепринятым сокращением термина "сжиженный нефтяной газ". СНГ обычно состоит из смеси C2-C4 углеводородов, т.е. смеси из C2, C3 и C4 углеводородов.

Одним из нефтехимических продуктов, образуемых в способе настоящего изобретения, является смесь бензола, толуола и ксилолов (БТК или ВТХ). Термин "БТК", используемый в настоящем документе, относится к смеси из бензола, толуола и ксилолов. Предпочтительно, продукт, образованный в способе настоящего изобретения, содержит также ценные ароматические углеводороды, такие как этилбензол. Соответственно, настоящее изобретение предпочтительно предлагает способ получения смеси бензола, толуола, ксилолов и этилбензола ("ВТХЕ", "БТЭК"). Полученный продукт может быть физической смесью разных ароматических углеводородов или может быть непосредственно подвергнут дополнительному разделению, например, с помощью перегонки, для получения различных очищенных потоков продуктов. Такой поток очищенных продуктов может включать в себя поток бензольного продукта, поток толуольного продукта, поток ксилольного продукта и/или поток этилбензольного продукта.

Используемый в настоящем документе термин "C# углеводороды", где "#" является положительным целым числом, используется для описания всех углеводородов, имеющих # атомов углерода. Кроме того, термин "C#+ углеводороды" используется для описания всех молекул углеводородов, имеющих # или более атомов углерода. Соответственно, термин "C5+ углеводороды" используется для описания

смеси углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Термин "C5+ алканы" соответственно относится к алканам, содержащим 5 или более атомов углерода.

Способ настоящего изобретения включает перегонку сырой нефти, которая содержит разделение различных фракций сырой нефти на основе различий в точках кипения. Используемый в настоящем документе термин "установка перегонки сырой нефти" относится к колонне фракционирования, которая используется для разделения сырой нефти на фракции с помощью фракционной перегонки; см. Alfke et al. (2007) loc.cit. Предпочтительно, сырая нефть перерабатывается в установке атмосферной перегонки для отделения газойля и более легких фракций от более высококипящих компонентов (остатка атмосферной перегонки или "кубовых остатков"). В настоящем изобретении не требуется направлять кубовые остатки в установку вакуумной перегонки для дальнейшего фракционирования кубовых остатков и можно перерабатывать кубовые остатки как одну фракцию. Однако в случае подаваемой относительно тяжелой сырой нефти может быть выгодно дополнительно фракционировать кубовые остатки с помощью установки вакуумной перегонки для дальнейшего разделения кубовых остатков на фракцию вакуумного газойля и фракцию вакуумного остатка. В случае использования вакуумной перегонки фракция вакуумного газойля и фракция вакуумного остатка могут перерабатываться по отдельности в последующих нефтеперерабатывающих установках. Например, фракция вакуумного остатка может быть специально направлена на деасфальтизацию растворителем перед дальнейшей переработкой. Предпочтительно, термин "вакуумный газойль", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 340-560°C, более предпочтительно примерно 350-550°C. Предпочтительно, термин "вакуумные остатки", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей точку кипения более чем примерно 540°C, более предпочтительно более чем примерно 550°C.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга" относится к нефтеперерабатывающей установке, в которой осуществляется процесс гидрокрекинга, т.е. процесс каталитического крекинга, активизируемый наличием повышенного парциального давления водорода; см., например, Alfke et al. (2007) loc.cit. Продуктами данного процесса являются насыщенные углеводороды, нафтеновые углеводороды (циклоалканы) и, в зависимости от условий реакции, таких как температура, давление, объемная скорость и активность катализатора, ароматические углеводороды, в том числе БТК. Условия процесса, используемые для гидрокрекинга, обычно включают температуру процесса 200-600°C, повышенное давление 0,2-20 МПа, объемные скорости в диапазоне 0,1-10 ч⁻¹. Реакции гидрокрекинга осуществляются посредством бифункционального механизма, который требует кислотной функции, которая предусматривает крекинг и изомеризацию и которая предусматривает разрывание и/или перегруппировку углерод-углеродных связей в углеводородных соединениях, содержащихся в сырье, и функции гидрирования. Многие катализаторы, используемые для процесса гидрокрекинга, образованы с помощью объединения различных переходных металлов или сульфидов металлов с твердым носителем, таким как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, оксид магния и цеолиты.

Сырье для установки гидрокрекинга, используемое в способе настоящего изобретения, предпочтительно содержит нефть, керосин и газойль, полученные перегонкой сырой нефти в указанном способе, и образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе.

Полученный в способе СНГ, который направляется на синтез олефинов, предпочтительно содержит СНГ, входящий в состав газовой фракции, образованной с помощью перегонки сырой нефти, и СНГ, входящий в состав образованных нефтеперерабатывающей установкой газов.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения включает в себя подвергание образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята и нефти гидрокрекингу и подвергание образованного нефтеперерабатывающей установкой среднего дистиллята и одной или более фракций, выбранных из группы, состоящей из керосина и газойля, размыканию ароматического кольца.

С помощью специального подвергания образованного нефтеперерабатывающей установкой среднего дистиллята и одной или более фракций, выбранных из группы, состоящей из керосина и газойля, размыканию ароматического кольца, эффективность по углероду способа настоящего изобретения может быть дополнительно повышена. Предпочтительно, легкий дистиллят, образованный с помощью размыкания ароматического кольца, объединяется с нефтью и подвергается гидрокрекингу.

Термин "установка размыкания ароматического кольца" относится к нефтеперерабатывающей установке, в которой осуществляется процесс размыкания ароматического кольца. Размыкание ароматического кольца представляет собой специфический процесс гидрокрекинга, особенно подходящий для конверсии сырья, которое относительно богато ароматическими углеводородами, имеющими точку кипения в диапазоне точек кипения керосина, газойля и, необязательно, в диапазоне точек кипения вакуумного газойля, с получением СНГ и, в зависимости от специфики процесса и/или технологических условий, легкого дистиллята (бензина, полученного из ароматических (ARO) соединений). Такой процесс размыкания ароматического кольца (ARO-процесс) описан, например, в US 3256176 и US 4789457. Такие процессы могут включать использование либо одного каталитического реактора с неподвижным слоем или двух таких реакторов, работающих последовательно, вместе с одной или более установкой фракциони-

рования для отделения целевых продуктов от неконвертированного материала, и могут также включать возможность рециркуляции неконвертированного материала в один или оба реактора. Реакторы могут работать при температуре 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении 3-35 МПа, предпочтительно 5-20 МПа, вместе с 5-20 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья), при этом указанный водород может поступать параллельным потоком с углеводородным сырьем или противотоком к направлению потока углеводородного сырья, в присутствии бифункционального катализатора, активного как в отношении гидрирования-дегидрирования, так и разрыва кольца, при этом может осуществляться указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца. Катализаторы, используемые в таких процессах, содержат один или большее количество элементов, выбранных из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V, в форме металла или сульфида металла, нанесенный на кислотное твердое тело, такое как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и цеолиты. В этом отношении следует отметить, что термин "нанесенный на", используемый в настоящем документе, включает любой традиционный способ получения катализатора, в котором один или несколько элементов объединяются с носителем катализатора. С помощью подбора одной каталитической композиции или их сочетания, рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода процесс может быть направлен в сторону полного насыщения и последующего разрыва всех колец или же к сохранению одного ароматического кольца ненасыщенным и последующему разрыву всех колец, кроме одного. В последнем случае ARO-процесс образует легкий дистиллят ("ARO-бензин"), который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими одно ароматическое и/или нафтенное кольцо. В контексте настоящего изобретения предпочтительно использовать процесс размыкания ароматического кольца, оптимизированный для сохранения одного ароматического или нафтенного кольца неразомкнутым и, таким образом, для образования легкого дистиллята, который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими одно ароматическое или нафтенное кольцо. Еще один процесс размыкания ароматического кольца (ARO-процесс) описан в US 7513988. Соответственно, ARO-процесс может включать насыщение ароматического кольца при температуре 100-500°C, предпочтительно 200-500°C, более предпочтительно 300-500°C, давлении 2-10 МПа, вместе с 5-30 мас.%, предпочтительно 10-30 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора гидрирования ароматических соединений и разрыва кольца при температуре 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении 1-12 МПа, вместе с 5-20 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора разрыва кольца, при этом указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца могут осуществляться в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Катализатор гидрирования ароматических соединений может быть традиционным катализатором гидрирования/гидроочистки, таким как катализатор, содержащий смесь Ni, W и Mo на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. Катализатор разрыва кольца содержит компонент переходного металла или сульфида металла и носитель. Предпочтительно катализатор содержит один или большее число элементов, выбранных из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V, в форме металла или сульфида металла, нанесенный на кислотное твердое тело, такое как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и цеолиты. С помощью подбора одной каталитической композиции или их сочетания рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода процесс может быть направлен в сторону полного насыщения и последующего разрыва всех колец или же к сохранению одного ароматического кольца ненасыщенным и последующему разрыву всех колец, кроме одного. В последнем случае ARO-процесс образует легкий дистиллят ("ARO-бензин"), который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими одно ароматическое кольцо. В контексте настоящего изобретения предпочтительно использовать процесс размыкания ароматического кольца, оптимизированный для сохранения одного ароматического кольца неразомкнутым и, таким образом, для образования легкого дистиллята, который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими одно ароматическое кольцо.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения включает в себя стадии, на которых:

(a) подвергают сырую нефть перегонке с образованием газовой фракции, нефти, керосина, газойля и кубовых остатков;

(b) подвергают кубовые остатки облагораживанию кубовых остатков с образованием СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята;

(c) подвергают средний дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков, вакуумный газойль и одну или более фракцию, выбранную из группы, состоящей из керосина и газойля, гидрокрекингу с размыканием ароматического кольца для получения СНГ и легкого дистиллята;

(d) подвергают легкий дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков, легкий дистиллят, образованный с помощью размыкания ароматического кольца, и нефть гидрокрекингу с образованием СНГ и БТК; и

(e) подвергают СНГ, образованный в комбинированном способе, синтезу олефинов. С помощью специального подвергания кубовых остатков облагораживанию кубовых остатков с образованием СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята и с помощью подвергания легкого дистиллята и среднего дистиллята гидрокрекингу для конечного образования СНГ и БТК, эффективность по углероду способа на-

стоящего изобретения может быть дополнительно повышена.

Используемый в настоящем документе термин "установка облагораживания кубовых остатков" относится к нефтеперерабатывающей установке, подходящей для осуществления процесса облагораживания кубовых остатков, который представляет собой процесс разрыва углеводородов, входящих в состав кубовых остатков и/или образованного нефтеперерабатывающей установкой тяжелого дистиллята в более низкокипящие углеводороды; см. Alfke et al. (2007) loc.cit. Коммерчески доступное оборудование включает в себя установку замедленного коксования, установку для коксования в псевдооживленном слое, установку FCC кубовых остатков, установку коксования типа Flexicoker, установку висбрекинга или установку каталитического гидровисбрекинга. Предпочтительно установка облагораживания кубовых остатков может быть установкой коксования или установкой гидрокрекинга кубовых остатков. "Установка коксования" является нефтеперерабатывающей установкой, которая конвертирует кубовые остатки в СНГ, легкий дистиллят, средний дистиллят, тяжелый дистиллят и нефтяной кокс. В этом процессе происходит термический крекинг молекул углеводородов с длинными цепями в составе сырья кубовых остатков в молекулы с более короткими цепями.

Подаваемое сырье для облагораживания кубовых остатков предпочтительно содержит кубовые остатки и тяжелый дистиллят, полученные в способе. Такой тяжелый дистиллят может содержать тяжелый дистиллят, образованный установкой парового крекинга, такой как сажевое масло и/или крекинг-дистиллят, но может также содержать тяжелый дистиллят, образованный при облагораживании кубовых остатков, которые могут быть рециркулированы до полной выработки. Тем не менее, сравнительно небольшой поток битумного пека может удаляться из процесса.

Предпочтительно облагораживание кубовых остатков, используемое в способе настоящего изобретения, представляет собой гидрокрекинг кубовых остатков.

С помощью выбора гидрокрекинга кубовых остатков относительно других средств облагораживания кубовых остатков эффективность по углероду способа настоящего изобретения может быть дополнительно повышена.

"Установка гидрокрекинга кубовых остатков" является нефтеперерабатывающей установкой, которая подходит для осуществления процесса гидрокрекинга кубовых остатков, который представляет собой процесс конверсии кубовых остатков в СНГ, легкий дистиллят, средний дистиллят и тяжелый дистиллят. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков хорошо известны в области техники; см., например, Alfke et al. (2007) loc.cit. Соответственно, в коммерческом гидрокрекинге применяется три основных типа реакторов: реактор с неподвижным слоем (с орошаемым слоем), реактор с кипящим слоем и суспензионный (поточный) реактор. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков в реакторах с неподвижным слоем способны осуществлять переработку загрязненных потоков, таких как остатки атмосферной перегонки и вакуумные остатки, с образованием легкого и среднего дистиллята, которые могут быть дополнительно переработаны для образования олефинов и ароматических соединений. Катализаторы, используемые в процессах гидрокрекинга кубовых остатков с неподвижным слоем, обычно содержат один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. В случае сильно загрязненного сырья катализатор в процессах гидрокрекинга кубовых остатков с неподвижным слоем также может до некоторой степени восполняться (подвижный слой). Технологические условия обычно включают температуру 350–450°C и давление 2–20 МПа изб. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое также хорошо известны и, в числе прочего, отличаются тем, что катализатор непрерывно меняется, позволяя осуществлять переработку сильно загрязненного сырья. Катализаторы, используемые в процессах гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое, обычно содержат один или большее количество элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. Малый размер частиц используемых катализаторов эффективно повышает их активность (см. аналогичные композиции в формах, подходящих для использования в неподвижном слое). Эти два фактора позволяют процессам гидрокрекинга в кипящем слое достигать значительно более высоких выходов легких продуктов и более высоких уровней присоединения водорода по сравнению с установками гидрокрекинга с неподвижным слоем. Технологические условия обычно включают температуру 350–450°C и давление 5–25 МПа изб. Суспензионные процессы гидрокрекинга кубовых остатков представляют собой комбинацию термического крекинга и каталитического гидрирования для достижения высоких выходов дистиллируемых продуктов из сильно загрязненного сырья кубовых остатков. На первой, жидкой стадии, реакции термического крекинга и гидрокрекинга происходят одновременно в псевдооживленном слое в технологических условиях, которые обычно включают температуру 400–500°C и давление 15–25 МПа изб. Кубовые остатки, водород и катализатор вводятся в донной части реактора, и формируется псевдооживленный слой, высота которого зависит от интенсивности подачи (расхода) и требуемой конверсии. В этих процессах катализатор непрерывно сменяется для достижения устойчивых уровней конверсии в рабочем цикле. Катализатор может быть нанесенным на носитель сульфидом металла, который образуется *in situ* внутри реактора. На практике допустимые расходы, связанные с реакторами с кипящим слоем и реакторами с суспензионной фазой, оправданы только тогда, когда требуется высокая конверсия сильно загрязненных потоков тяжелых углеводородов, таких как вакуумные газойли. В этих условиях ограниченная конверсия очень крупных

молекул и трудности, связанные с дезактивацией катализатора, делают процессы в неподвижном слое относительно непривлекательными в способе настоящего изобретения. Соответственно, реакторы с кипящим слоем и суспензионные реакторы являются предпочтительными из-за их повышенного выхода легкого и среднего дистиллята по сравнению с гидрокрекингом в неподвижном слое. Используемый в настоящем документе термин "жидкий выходящий поток облагораживания кубовых остатков" относится к продукту, образованному с помощью облагораживания кубовых остатков, за исключением газообразных продуктов, таких как метан и СНГ, и тяжелого дистиллята, образованного с помощью облагораживания кубовых остатков. Тяжелый дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков, предпочтительно рециркулируют в установку облагораживания кубовых остатков до полной работы. Однако, может быть необходимо удалять сравнительно небольшой поток битумного пека. С точки зрения эффективности по углероду, установка гидрокрекинга кубовых остатков является предпочтительной по сравнению с установкой коксования, поскольку последняя производит значительные количества нефтяного кокса, который не может быть превращен в высокоценные нефтехимические продукты. С точки зрения баланса водорода комбинированного процесса может быть предпочтительно выбрать установку коксования по сравнению с установкой гидрокрекинга кубовых остатков, поскольку последняя потребляет значительные количества водорода. Кроме того, с учетом капитальных затрат и/или эксплуатационных расходов может быть выгодно выбрать установку коксования по сравнению с установкой гидрокрекинга кубовых остатков.

В случае, если кубовые остатки дополнительно фракционируют с помощью установки вакуумной перегонки для разделения кубовых остатков на фракцию вакуумного газойля и фракцию вакуумного остатка, предпочтительно подвергать вакуумный газойль гидрокрекингу вакуумного газойля, а вакуумные остатки - гидрокрекингу вакуумных остатков, при этом тяжелый дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга вакуумных остатков, впоследствии подвергается гидрокрекингу вакуумного газойля. В случае, если настоящее изобретение включает в себя вакуумную перегонку, полученный таким образом вакуумный газойль предпочтительно подают в установку размыкания ароматического кольца вместе с одним или более из других углеводородных потоков, которые относительно богаты ароматическими углеводородами и которые имеют точки кипения в диапазоне точек кипения керосина и газойля. Такие углеводородные потоки, которые относительно богаты ароматическими углеводородами и которые имеют точки кипения в диапазоне точек кипения керосина и газойля, могут быть выбраны из группы, состоящей из керосина, газойля и среднего дистиллята. Вакуумные остатки гидрокрекинга предпочтительно подвергают суспензионному гидрокрекингу кубовых остатков, как указано в настоящем документе выше.

Предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 60 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 70 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, в частности предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% объединенных нефти, керосина и газойля, образованных с помощью перегонки сырой нефти в способе, подвергается гидрокрекингу. Соответственно предпочтительно менее 50 мас.%, более предпочтительно менее 40 мас.%, еще более предпочтительно менее 30 мас.%, особенно предпочтительно менее 20 мас.%, в частности предпочтительно менее 10 мас.% и наиболее предпочтительно менее 5 мас.% сырой нефти конвертируется в топлива в способе настоящего изобретения.

Используемый в настоящем документе термин "установка для синтеза олефинов" относится к установке, в которой осуществляется процесс конверсии алканов в олефины. Этот термин включает любой процесс конверсии углеводородов в олефины, включая без ограничения некаталитические процессы, такие как пиролиз или паровой крекинг, каталитические процессы, такие как дегидрирование пропана или дегидрирование бутана, и сочетание двух указанных процессов, как например, каталитический паровой крекинг.

Очень часто процесс синтеза олефинов включает в себя "паровой крекинг". Используемый в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому процессу, в котором насыщенные углеводороды расщепляются на меньшие, часто ненасыщенные углеводороды, такие как этилен и пропилен. В паровом крекинге газообразное углеводородное сырье, такое как этан, пропан и бутаны, или их смеси (газовый крекинг), или жидкое углеводородное сырье, такое как нефть или газойль (жидкий крекинг), разбавляют водяным паром и непродолжительное время нагревают в печи в отсутствие кислорода. Как правило, температура реакции составляет 750-900°C, и реакция может осуществляться только очень кратковременно, обычно со временем пребывания 50-1000 мс. Предпочтительно, выбирают относительно низкое давление процесса, от атмосферного до 175 кПа изб. Предпочтительно, углеводородные соединения, такие как этан, пропан и бутаны, подвергаются крекингу отдельно, в соответствующих предназначенных для них печах, для обеспечения оптимальных условий крекинга. После достижения температуры крекинга газ быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию, в теплообменнике трубопровода или внутри закалочного коллектора с использованием закалочного масла. Паровой крекинг приводит к медленному осаждению кокса, разновидности угля, на стенках реактора. Удаление кокса требует отсоединения печи от процесса, и после этого поток водяного пара или паровоздушной смеси пропускают через змеевики печи. Это превращает твердый слой нелетучего углерода в монооксид углерода и углекислый газ. После того, как эта реакция завершена, печь возвращают в эксплуатацию. Продукты,

полученные с помощью парового крекинга, зависят от состава сырья, соотношения между количествами углеводорода и водяного пара и температуры крекинга и времени пребывания в печи. Легкое углеводородное сырье, такое как этан, пропан, бутан или легкая нефтя, дает потоки продукта, богатые более легкими олефинами полимеризационного сорта, включающими этилен, пропилен и бутадиен. Более тяжелые углеводороды (неочищенная и тяжелая нефтя и фракции газойля) также дают продукты, богатые ароматическими углеводородами.

Для разделения различных углеводородных соединений, полученных в результате парового крекинга, крекинг-газ направляют в установку фракционирования. Такие установки фракционирования хорошо известны в области техники и могут включать в себя так называемую ректификационную колонну бензина, в которой тяжелый дистиллят ("сажевое масло") и средний дистиллят ("крекинг-дистиллят") отделяются от легкого дистиллята и газов. В расположенной ниже по потоку необязательной закалочной башне большая часть легкого дистиллята, полученного с помощью парового крекинга ("пиролизный бензин" или "пиробензин"), может быть отделена от газов с помощью конденсации легкого дистиллята. Впоследствии газы могут подвергаться нескольким ступеням сжатия, при этом оставшаяся часть легкого дистиллята может быть отделена от газов между ступенями сжатия. Также кислые газы (CO_2 и H_2S) могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии газы, полученные с помощью пиролиза, могут быть частично конденсированы на ступенях каскадной системы охлаждения примерно до состояния, в котором только водород остается в газовой фазе. Различные углеводородные соединения могут впоследствии быть разделены простой перегонкой, при этом этилен, пропилен и C_4 олефины являются наиболее важными высокоценными химическими продуктами, полученными в результате парового крекинга. Метан, полученный в результате парового крекинга, обычно используется в качестве топливного газа, водород может быть выделен и рециркулирован в процессы, в которых потребляется водород, такие как процессы гидрокрекинга. Ацетилен, полученный в результате парового крекинга, предпочтительно селективно гидрируют до этилена. Алканы, содержащиеся в крекинг-газе, могут быть рециркулированы в процесс синтеза олефинов. Предпочтительно синтез олефинов, используемый в способе настоящего изобретения, выбирают из группы, состоящей из газового крекинга (пиролиза C_2 - C_4 углеводородов) и дегидрирования C_3 - C_4 углеводородов. Соответственно способ настоящего изобретения предпочтительно не содержит жидкого крекинга (пиролиза C_5 + углеводородов). В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что эффективность по углероду комбинированного способа конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты может быть повышена с помощью конверсии одной или более фракций, выбранной из нефти, керосина и газойля, в СНГ и последующего подвергания указанного СНГ синтезу олефинов, по сравнению со способом, в котором такие же фракции сырой нефти непосредственно подвергают жидкому крекингу.

Соответственно настоящее изобретение предлагает комбинированный способ конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты, включающий перегонку сырой нефти, гидрокрекинг и синтез олефинов, причем указанный способ включает в себя стадии, на которых сырье для установки гидрокрекинга подвергают гидрокрекингу с образованием СНГ и БТК, и подвергают СНГ, полученный в указанном способе, синтезу олефинов, при этом указанное сырье для установки гидрокрекинга содержит

одну или более фракцию, выбранную из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе,

при этом указанный синтез олефинов выбран из группы, состоящей из пиролиза этана, пиролиза пропана, пиролиза бутана, дегидрирования пропана и дегидрирования бутана.

Предпочтительно, синтез олефинов включает в себя пиролиз этана и дегидрирование пропана. С помощью конверсии одной или более фракций, выбранных из нефти, керосина и газойля, полученных перегонкой сырой нефти в указанном способе, и образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята и/или образованного нефтеперерабатывающей установкой среднего дистиллята, полученных в указанном способе, в СНГ, пропан, входящий в состав СНГ, может быть подвергнут дегидрированию пропана с образованием пропилена и водорода, что является гораздо более эффективным по углероду способом производства олефинов по сравнению с пиролизом, поскольку в процессе дегидрирования пропана по существу не образуется метана.

С помощью выбора синтеза олефинов, включающего дегидрирование пропана, общий баланс водорода комбинированного способа может быть улучшен. Еще одно преимущество интеграции процесса дегидрирования в комбинированном способе заключается в том, что образуется поток высокочистого водорода, который может быть использован в качестве сырья для установки гидрокрекинга/размыкания ароматического кольца без дорогостоящей очистки.

Термин "установка дегидрирования пропана", используемый в настоящем документе, относится к установке для осуществления нефтехимического процесса, в которой сырьевой поток пропана конвертируется в продукт, содержащий пропилен и водород. Соответственно термин "установка дегидрирования бутана" относится к технологической установке для конверсии бутанового сырья в C_4 олефины. Вместе процессы дегидрирования низших алканов, таких как пропан и бутаны, описаны как процесс дегидриро-

вания низшего алкана. Процессы дегидрирования низших алканов хорошо известны в данной области техники и включают в себя процессы окислительного дегидрирования и процессы неокислительного дегидрирования. В процессе окислительного дегидрирования технологическое тепло обеспечивается частичным окислением низшего алкана (алканов) в подаваемом сырье. В процессе неокислительного дегидрирования, который является предпочтительным в контексте настоящего изобретения, технологическое тепло для эндотермической реакции дегидрирования обеспечивается за счет внешних источников тепла, таких как горячие дымовые газы, полученные при сжигании топливного газа, или водяной пар. В процессе неокислительного дегидрирования технологические условия обычно включают температуру 540-700°C и абсолютное давление 25-500 кПа. Например, процесс Oleflex (UOP) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена и дегидрирование (изо)бутана с образованием (изо)бутилена (или их смесей) в присутствии катализатора, содержащего платину, нанесенную на оксид алюминия, в реакторе с подвижным слоем; см., например, US 4827072. Процесс STAR (Uhde) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена или дегидрирование бутана с образованием бутилена в присутствии промотированного платинового катализатора, нанесенного на подложку из цинк-алюминатной шпинели; см., например, US 4926005. Процесс STAR был недавно усовершенствован с помощью применения принципа оксидегидрирования. Во вторичной адиабатической зоне в реакторе часть водорода из промежуточного продукта селективно конвертируют при добавлении кислорода с образованием воды. Это сдвигает термодинамическое равновесие в сторону большей конверсии и обеспечивает более высокий выход. Кроме того, внешнее тепло, необходимое для эндотермической реакции дегидрирования, частично обеспечивается экзотермической конверсией водорода. В процессе Catofin (Lummus) используется несколько реакторов с неподвижным слоем, работающих на циклической основе. Катализатором является активированный оксид алюминия, пропитанный 18-20 мас.% хрома; см., например, EP 0192059 A1 и GB 2162082 A. Процесс Catofin имеет преимущество в том, что он является надежным и способен обрабатывать примеси, которые отравляли бы платиновый катализатор. Продукты, получаемые в процессе дегидрирования бутана, зависят от природы бутанового сырья и используемого процесса дегидрирования бутана. Кроме того, процесс Catofin позволяет осуществлять дегидрирование бутана с образованием бутилена; см., например, US 7622623.

Предпочтительно синтез олефинов также включает в себя дегидрирование бутана. Одно или более из соединений бутана, такое как изобутан или бутан-1, входящее в состав СНГ, может быть подвергнуто дегидрированию бутана с образованием бутиленов и водорода, что является гораздо более эффективным по углероду способом производства олефинов по сравнению с пиролизом, поскольку в процессе дегидрирования бутана по существу не образуется метана.

В случае, если способ настоящего изобретения содержит как дегидрирование пропана, так и дегидрирование бутана, смесь пропана и бутана может использоваться в качестве подаваемого сырья для объединенного процесса дегидрирования пропана/бутана.

Соответственно сочетание гидрокрекинга для получения СНГ в комбинации с дегидрированием пропана и/или бутана, является особенно предпочтительным в способе настоящего изобретения, поскольку только с помощью гидрокрекинга значительная часть сырой нефти конвертируется в пропан и бутан, которые после этого могут быть очень эффективно конвертированы в высокоценные нефтехимические продукты - пропилен и бутилены.

Соответственно настоящее изобретение предлагает комбинированный способ конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты, включающий перегонку сырой нефти, гидрокрекинг и синтез олефинов, причем указанный способ включает в себя стадии, на которых сырье для установки гидрокрекинга подвергают гидрокрекингу с образованием СНГ и БТК, и подвергают СНГ, полученный в указанном способе, синтезу олефинов, при этом указанное сырье для установки гидрокрекинга содержит:

одну или более фракцию, выбранную из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти в указанном способе; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученные в указанном способе,

при этом указанный синтез олефинов включает в себя пиролиз этана и дегидрирование пропана.

Предпочтительно газовая фракция, образованная установкой перегонки сырой нефти, и образованные нефтеперерабатывающей установкой газы подвергаются разделению газов для разделения разных компонентов, например, для отделения метана от СНГ.

Используемый в настоящем документе термин "установка для разделения газов" относится к нефтеперерабатывающей установке, которая разделяет различные соединения, содержащиеся в газах, образованных установкой перегонки сырой нефти, и/или в газах, полученных из нефтеперерабатывающей установки. Соединения, которые могут быть разделены на отдельные потоки в установке разделения газов, включают этан, пропан, бутаны, водород и топливный газ, главным образом содержащий метан. Может использоваться любой общепринятый способ, подходящий для разделения указанных газов в контексте настоящего изобретения. Соответственно газы могут подвергаться нескольким ступеням сжатия, при этом кислые газы, такие как CO₂ и H₂S, могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии полученные газы могут быть частично конденсированы на ступенях каскадной системы

охлаждения примерно до состояния, в котором только водород остается в газовой фазе. Различные углеводородные соединения могут впоследствии быть разделены перегонкой.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения дополнительно включает в себя подвергание нефти первому процессу гидрокрекинга с образованием СНГ и БТК и подвергание по меньшей мере части образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята отдельному второму процессу гидрокрекинга с образованием СНГ и БТК.

Состав нефти обычно очень отличается от состава образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята, особенно по содержанию ароматических соединений. С помощью подачи нефти в первую установку гидрокрекинга ("установку гидрокрекинга сырья") и по меньшей мере части образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята, предпочтительно богатого ароматическими соединениями образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята, во вторую установку гидрокрекинга ("установку гидрокрекинга бензина"), технологические условия и катализатор могут быть специально адаптированы к подаваемому сырью, что приведет к повышенному выходу и чистоте СНГ и/или БТК, образованных с помощью указанных установок гидрокрекинга. В дополнение к этому, способ может быть более легко адаптирован, например, с помощью регулирования температуры процесса, используемой в одной или обеих установках гидрокрекинга, или для производства большего количества СНГ, который конвертируется в олефины, или для производства большего количества БТК, тем самым позволяя осуществлять точную настройку общего баланса водорода комбинированного способа изобретения. С помощью уравнивания отношения образованных олефинов и образованных ароматических соединений в комбинированном способе настоящего изобретения может быть достигнут нейтральный баланс водорода, зависящий от баланса водорода сырья. В случае богатого водородом сырья, такого как сланцевая нефть, (почти) не требуется производство ароматических соединений для получения сбалансированного по водороду способа в целом.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга бензина" или "ГНС" относится к нефтеперерабатывающей установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато ароматическими углеводородными соединениями, такими как образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят, включающий без ограничения риформинг-бензин, FCC-бензин и пиролизный бензин (пиро-бензин), - в СНГ и БТК, при этом указанный процесс оптимизирован для сохранения неразомкнутом одного ароматического кольца ароматических соединений, содержащихся в сырьевом потоке ГНС, но с удалением большей части боковых цепей из указанного ароматического кольца. Соответственно основным продуктом, получаемым при гидрокрекинге бензина, является БТК, и процесс может быть оптимизирован для получения химически чистого БТК. Предпочтительно углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу бензина, содержит образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят. Более предпочтительно углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу бензина, предпочтительно не содержит более 1 мас.% углеводородов, имеющих более одного ароматического кольца. Предпочтительно условия гидрокрекинга бензина включают температуру 300-580°C, более предпочтительно 450-580°C и еще более предпочтительно 470-550°C. Более низких температур следует избегать, так как они способствуют гидрированию ароматического кольца. Однако в случае, когда катализатор содержит дополнительный элемент, который уменьшает гидрогенизационную активность катализатора, такой как олово, свинец или висмут, более низкие температуры могут быть выбраны для гидрокрекинга бензина; см., например, WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488. В случае, если температура реакции слишком высока, выход СНГ (особенно пропана и бутанов) снижается, а выход метана возрастает. Поскольку активность катализатора может снижаться в течение срока службы катализатора, предпочтительно повышать температуру реактора постепенно в течение всего срока службы катализатора для сохранения глубины переработки при гидрокрекинге. Это означает, что оптимальная температура в начале производственного цикла предпочтительно находится у нижнего предела диапазона температур гидрокрекинга. Оптимальная температура в реакторе будет расти по мере того, как катализатор дезактивируется, так что в конце цикла (незадолго до замены или регенерирования катализатора) температуру предпочтительно выбирают у верхнего предела диапазона температур гидрокрекинга.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при давлении 0,3-5 МПа изб., более предпочтительно при давлении 0,6-3 МПа изб., особенно предпочтительно при давлении 1-2 МПа изб. и наиболее предпочтительно при давлении 1,2-1,6 МПа изб. С помощью повышения давления реактора конверсия C5+ неароматических соединений может быть увеличена, но это также повышает выход метана и гидрирование ароматических колец в циклогексановые соединения, которые могут быть крекированы в соединения СНГ. Это приводит к снижению выхода ароматических соединений при повышении давления, и поскольку некоторое количество циклогексана и его изомера метилциклопентана не подвергаются в полной мере гидрокрекингу, существует оптимум в чистоте полученного бензола при давлении 1,2-1,6 МПа.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) 0,1-10 ч⁻¹, более предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья 0,2-6 ч⁻¹ и наиболее предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья

0,4-2 ч⁻¹. Если объемная скорость слишком высока, не все совместно кипящие с БТК парафиновые компоненты подвергаются гидрокрекингу, так что будет невозможно достичь кондиционного БТК простой перегонкой продукта реактора. При слишком низкой объемной скорости выход метана повышается за счет пропана и бутана. С помощью выбора оптимальной среднечасовой скорости подачи сырья было неожиданно обнаружено, что достаточно полная реакция веществ, кипящих при той же температуре, что и бензол, является достижимой с получением кондиционного БТК без необходимости жидкого рециркулята.

Соответственно, предпочтительные условия гидрокрекинга бензина, таким образом, включают температуру 450-580°C, давление 0,3-5 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга бензина включают температуру 470-550°C, давление 0,6-3 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-6 ч⁻¹. Особенно предпочтительные условия гидрокрекинга бензина включают температуру 470-550°C, давление 1-2 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,4-2 ч⁻¹.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга сырья" или "FHC" относится к нефтехимической установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато нафтеновыми и парафиновыми углеводородными соединениями, такими как прямогонные фракции, включающие без ограничения нафту, в СНГ и алканы. Предпочтительно углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу сырья, содержит нафту и/или легкий дистиллят, образованный с помощью размыкания ароматического кольца. Соответственно, основной продукт, полученный с помощью гидрокрекинга сырья, представляет собой СНГ, который должен быть преобразован в олефины (т.е. должен использоваться в качестве сырья для конверсии алканов в олефины). Процесс FHC может быть оптимизирован для сохранения неразомкнутым одного ароматического кольца ароматических соединений, содержащихся в сырьевом потоке FHC, но с удалением большей части боковых цепей из указанного ароматического кольца. В таком случае условия процесса, которые будут использоваться для FHC, сопоставимы с условиями процесса, которые будут использоваться в процессе GHC, описанном в данном документе выше. Предпочтительно условия процесса FHC включают более низкую температуру, чем в процессе GHC, для уменьшения образования метана. Соответственно условия процесса FHC включают температуру 300-450°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Еще более предпочтительные условия FHC, оптимизированные для размыкания кольца ароматических соединений, включают температуру 300-400°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹. В качестве альтернативы, процесс FHC может быть оптимизирован для размыкания ароматического кольца ароматических углеводородов, содержащихся в сырьевом потоке FHC. Это может быть достигнуто с помощью модификации процесса GHC, как описано в настоящем документе, с помощью увеличения гидрирующей активности катализатора, необязательно в сочетании с выбором более низкой температуры процесса, необязательно в сочетании с пониженной объемной скоростью. В таком случае, предпочтительные условия гидрокрекинга сырья соответственно включают температуру 300-550°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга сырья включают температуру 300-450°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Еще более предпочтительные условия FHC, оптимизированные для размыкания кольца ароматических соединений, включают температуру 300-400°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹. Предпочтительно, легкий дистиллят, образованный с помощью FHC, который относительно богат ароматическими углеводородами, впоследствии подвергается GHC, чтобы гарантировать, что все кипящие при той же температуре вещества, что и БТК, конвертированы, благодаря чему кондиционный бензол может быть получен с помощью простой перегонки без необходимости экстракции.

В способе настоящего изобретения может потребоваться удаление серы из некоторых фракций сырой нефти для предотвращения дезактивации катализатора в последующих процессах нефтепереработки, таких как каталитический риформинг или каталитический крекинг с псевдооживленным катализатором. Такой процесс гидродесульфуризации осуществляется в "установке гидродесульфуризации (HDS)" или "установке гидроочистки"; см. Alfke (2007) loc. cit. Как правило, реакция гидродесульфуризации протекает в реакторе с неподвижным слоем при повышенных температурах 200-425°C, предпочтительно 300-400°C, и повышенных давлениях 1-20 МПа изб., предпочтительно 1-13 МПа изб., в присутствии катализатора, содержащего элементы, выбранные из группы, состоящей из Ni, Mo, Co, W и Pt, с промоторами или без них, нанесенные на оксид алюминия, при этом катализатор находится в сульфидной форме.

Способ настоящего изобретения может дополнительно включать гидродеалкилирование БТК для получения бензола. В таком процессе гидродеалкилирования БТК (или только толуол и фракция ксилолов указанного полученного БТК) приводится в контакт с водородом в условиях, подходящих для получения потока продукта гидродеалкилирования, содержащего бензол и топливный газ, главным образом состоящий из метана.

Технологическая стадия получения бензола из БТК может включать в себя стадию, на которой бензол, содержащийся в потоке продуктов гидрокрекинга, отделяется от толуола и ксилолов перед гидроде-

алкилированием. Преимущество этой стадии разделения заключается в том, что пропускная способность реактора гидродеалкилирования увеличивается. Бензол может быть выделен из потока БТК обычной перегонкой.

Процессы гидродеалкилирования углеводородных смесей, содержащих С6-С9 ароматические углеводороды, хорошо известны в данной области техники и включают термическое гидродеалкилирование и каталитическое гидродеалкилирование; см., например, WO 2010/102712 A2. Каталитическое гидродеалкилирование является предпочтительным в контексте настоящего изобретения, поскольку этот процесс гидродеалкилирования обычно имеет более высокую селективность по отношению к бензолу, чем термическое гидродеалкилирование. Предпочтительно используется каталитическое гидродеалкилирование, в котором катализатор гидродеалкилирования выбирают из группы, состоящей из оксиднохромового катализатора на носителе, оксидномолибденового катализатора на носителе, платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия и оксида платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия.

Условия процесса, подходящие для гидродеалкилирования, также описанные в данном документе как "условия гидродеалкилирования", могут быть легко определены специалистом в данной области техники. Условия процесса, используемые для термического гидродеалкилирования, описаны, например, в DE 1668719 A1 и включают температуру 600-800°C, давление 3-10 МПа изб. и продолжительность реакции 15-45 с. Условия процесса, используемые для предпочтительного каталитического гидродеалкилирования, описаны в WO 2010/102712 A2 и предпочтительно включают температуру 500-650°C, давление 3,5-8 МПа изб., предпочтительно 3,5-7 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹. Поток продукта гидродеалкилирования обычно разделяют на жидкий поток (содержащий бензол и другие ароматические соединения) и газовый поток (содержащий водород, H₂S, метан и другие углеводороды с низкой точкой кипения) с помощью сочетания охлаждения и перегонки. Жидкий поток может быть затем разделен с помощью перегонки на поток бензола, поток С7-С9 ароматических соединений и необязательно поток среднего дистиллята, который относительно богат ароматическими соединениями. Поток С7-С9 ароматических соединений может быть подан обратно в реакторную секцию в качестве рециркулянта для повышения общей конверсии и выхода бензола. Поток ароматических соединений, который содержит полиароматические соединения, такие как бифенил, предпочтительно не рециркулируют в реактор, но он может быть извлечен в виде отдельного потока продукта и рециркулирован в комбинированный процесс в качестве среднего дистиллята ("среднего дистиллята, полученного гидродеалкилированием"). Газовый поток, содержащий значительные количества водорода, может быть рециркулирован обратно в установку гидродеалкилирования через компрессор рециркулирующего газа или в любую другую нефтеперерабатывающую установку, включенную в способ настоящего изобретения, которая использует водород в качестве сырья. Удаление рециркулирующего газа может использоваться для регулирования концентраций метана и H₂S в подаваемом в реактор сырье.

В еще одном аспекте настоящее изобретение также относится к технологической установке, подходящей для осуществления способа изобретения. Данная технологическая установка и способ, осуществляемый в указанной технологической установке, представлены на фиг. 1-4.

Соответственно настоящее изобретение предлагает технологическую установку для конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты, содержащую

установку (10) перегонки сырой нефти, содержащую ввод для сырой нефти (100) и по меньшей мере один вывод для одной или более фракции (310), выбранной из нефти, керосина и газойля;

установку гидрокрекинга (20), содержащую ввод для сырья (301) установки гидрокрекинга, вывод для СНГ (210) и вывод для БТК (600) и

установку (30) для синтеза олефинов, содержащую ввод для СНГ (200), образованного комбинированной нефтехимической технологической установкой, и вывод для олефинов (500),

где указанное сырье для установки гидрокрекинга содержит

одну или более фракцию, выбранную из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью установки (10) перегонки сырой нефти; и

образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят, полученный в комбинированной нефтехимической технологической установке.

Этот аспект настоящего изобретения представлен на фиг. 1.

Используемый в настоящем документе термин "ввод для X" или "вывод для X", где "X" представляет собой данную углеводородную фракцию или тому подобное, относится к вводу или выводу для потока, содержащего указанную углеводородную фракцию или тому подобное. В случае, если вывод для X непосредственно соединен с расположенной ниже по потоку нефтеперерабатывающей установкой, содержащей ввод для X, указанное непосредственное соединение может также содержать дополнительные установки, такие как теплообменники, установки разделения и/или очистки для удаления нежелательных соединений, содержащихся в указанном потоке, и тому подобное.

Если в контексте настоящего изобретения в нефтеперерабатывающую установку подается более одного сырьевого потока, указанные сырьевые потоки могут быть объединены с образованием одного единственного ввода в нефтеперерабатывающую установку или могут образовывать отдельные вводы в

нефтеперерабатывающую установку.

Установка (10) перегонки сырой нефти предпочтительно также содержит вывод для газовой фракции (230). СНГ (210), образованный с помощью гидрокрекинга, и СНГ, входящий в состав газовой фракции, полученной с помощью перегонки сырой нефти, и СНГ (220) из нефтеперерабатывающей установки, образованный в комбинированном способе, могут быть объединены с образованием ввода для СНГ (200), образованного комбинированной нефтехимической технологической установкой. Кроме того, одна или более фракция (310) из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью установки перегонки сырой нефти, может быть объединена с фракциями (320) образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята и/или образованного нефтеперерабатывающей установкой среднего дистиллята, полученными в комбинированной нефтехимической технологической установке, с образованием ввода для сырья (301) установки гидрокрекинга.

Предпочтительно технологическая установка настоящего изобретения содержит установку (22) размыкания ароматического кольца, содержащую ввод для одной или более фракций (330), выбранных из группы, состоящей из керосина и газойля, и образованного нефтеперерабатывающей установкой среднего дистиллята (331), и вывод для СНГ (222), образованного с помощью размыкания ароматического кольца, и вывод для легкого дистиллята (322), образованного с помощью размыкания ароматического кольца. Этот аспект настоящего изобретения представлен на фиг. 2.

В данном варианте осуществления установка гидрокрекинга (20) предпочтительно содержит ввод для сырья установки гидрокрекинга, содержащего нефть (311), образованную с помощью установки перегонки сырой нефти, которую предпочтительно объединяют с образованным нефтеперерабатывающей установкой легким дистиллятом (321), полученным в комбинированной нефтехимической технологической установке.

Кроме того, установка (10) перегонки сырой нефти может содержать один или большее количество выводов для газовой фракции (230), нефти (311), одной или более фракции (330) керосина и газойля, и кубовых остатков (400); см. фиг. 4.

Технологическая установка настоящего изобретения может дополнительно содержать установку (40) облагораживания кубовых остатков, содержащую ввод для кубовых остатков (400) и образованного нефтеперерабатывающей установкой тяжелого дистиллята (401), и вывод для СНГ (223), образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, и вывод для легкого дистиллята (323), образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, и вывод для среднего дистиллята (333), образованного с помощью облагораживания кубовых остатков. Установка (40) облагораживания кубовых остатков может также содержать вывод для тяжелого дистиллята (420), образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, который может быть рециркулирован в установку (40) облагораживания кубовых остатков для дополнительного облагораживания указанного тяжелого дистиллята.

Предпочтительно технологическая установка настоящего изобретения содержит по меньшей мере две отдельные установки гидрокрекинга, при этом первая установка (23) гидрокрекинга ("установка гидрокрекинга сырья") содержит ввод для нефти (311) и вывод для СНГ (212), образованного с помощью гидрокрекинга сырья, и вывод для БТК (600); а вторая установка (24) гидрокрекинга ("установка гидрокрекинга бензина") содержит ввод для по меньшей мере части (325) образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята и вывод для СНГ (213), образованного с помощью гидрокрекинга бензина, и вывод для БТК (600). Этот аспект настоящего изобретения представлен на фиг. 3.

Установка (23) гидрокрекинга сырья предпочтительно содержит ввод для сырья установки гидрокрекинга, содержащего нефть (311), образованную с помощью установки перегонки сырой нефти, которая может быть предпочтительно объединена с образованным нефтеперерабатывающей установкой легким дистиллятом (321), полученным в комбинированной нефтехимической технологической установке, предпочтительно с образованным нефтеперерабатывающей установкой легким дистиллятом, имеющим относительно низкое содержание ароматических соединений.

Предпочтительно технологическая установка настоящего изобретения дополнительно содержит установку (50) разделения газов, содержащую ввод для газов (200), образованных в комбинированном способе, вывод для этана (240) и вывод для пропана (250);

установку (31) крекинга этана, содержащую ввод для этана (240) и вывод для этилена (510) и установку (32) дегидрирования пропана, содержащую ввод для пропана (250) и вывод для пропилена (520). Этот аспект настоящего изобретения представлен на фиг. 4.

Установка (50) разделения газов может дополнительно содержать вывод для метана (701). Установка (31) крекинга этана может дополнительно содержать вывод для водорода (810), полученного с помощью крекинга этана, и вывод для метана (710), полученного с помощью крекинга этана. Установка (32) дегидрирования пропана может дополнительно содержать вывод для водорода (820), полученного с помощью дегидрирования пропана.

Установка (50) разделения газов может дополнительно содержать вывод для бутана (260), при этом указанная технологическая установка дополнительно содержит установку (33) дегидрирования бутана, содержащую ввод для бутана (260) и вывод для бутиленов (530). Установка (33) дегидрирования бутана может дополнительно содержать вывод для водорода (830), полученного с помощью дегидрирования

бутана.

Настоящее изобретение также предлагает применение технологической установки по настоящему изобретению для конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты, содержащие олефины и БТК.

Еще один предпочтительный признак настоящего изобретения заключается в том, что все нежелательные продукты, такие как нефтехимические продукты, не являющиеся высокоценными, могут быть рециркулированы в соответствующую установку для конверсии такого нежелательного продукта или в целевой продукт (например, высокоценный нефтехимический продукт) или в продукт, который подходит в качестве сырья для другой установки. Этот аспект настоящего изобретения представлен на фиг. 4. Соответственно легкий дистилят (323), образованный с помощью облагораживания кубовых остатков, который имеет относительно низкое содержание ароматических соединений, может быть рециркулирован на гидрокрекинг, предпочтительно гидрокрекинг сырья. Кроме того, средний дистилят (333), образованный с помощью облагораживания кубовых остатков, может быть рециркулирован на гидрокрекинг, предпочтительно на размыкание ароматического кольца.

В способе и технологической установке настоящего изобретения весь образованный метан собирается и предпочтительно подвергается процессу сепарации для получения топливного газа. Указанный топливный газ предпочтительно используется для обеспечения технологического тепла в виде горячих дымовых газов, образующихся при сжигании топливного газа, или с помощью образования водяного пара. В качестве альтернативы, метан может быть подвергнут паровому риформингу для получения водорода. К тому же, нежелательные побочные продукты, образованные, например, при паровом крекинге, могут быть рециркулированы. Например, сажевое масло и крекинг-дистилят, образованные в результате парового крекинга, могут быть рециркулированы в установку размыкания ароматического кольца.

Различные установки, работающие в способе, или технологическая установка настоящего изобретения являются к тому же объединенными подачей водорода, образующегося в некоторых процессах, таких как синтез олефинов, в качестве сырьевого потока в процессы, в которых водород необходим в качестве сырья, такие как гидрокрекинг. В случае, если способ и технологическая установка являются чистыми потребителями водорода (т.е. во время запуска способа или установки, или поскольку все расходующие водород процессы потребляют большее количество водорода, чем производится всеми образующими водород процессами), может потребоваться риформинг дополнительного метана или топливного газа, помимо топливного газа, образуемого способом или технологической установкой по настоящему изобретению.

Следующие номера позиций используются на фиг. 1-4:

- 10 - установка перегонки сырой нефти
- 20 - установка гидрокрекинга
- 22 - установка размыкания ароматического кольца
- 23 - установка гидрокрекинга сырья
- 24 - установка гидрокрекинга бензина
- 30 - установка для синтеза олефинов
- 31 - установка крекинга этана
- 32 - установка дегидрирования пропана
- 33 - установка дегидрирования бутана
- 40 - установка облагораживания кубовых остатков, предпочтительно установка гидрокрекинга кубовых остатков
- 50 - установка разделения газов
- 100 - сырая нефть
- 200 - СНГ, образованный в комбинированном способе
- 210 - СНГ из установки гидрокрекинга
- 212 - СНГ из установки гидрокрекинга сырья
- 213 - СНГ из установки гидрокрекинга бензина
- 220 - газовая фракция, полученная с помощью перегонки сырой нефти, и образованный в нефтеперерабатывающей установке СНГ, полученный в комбинированном способе
- 222 - СНГ, полученный с помощью размыкания ароматического кольца
- 223 - СНГ, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков
- 230 - газовая фракция, полученная с помощью перегонки сырой нефти
- 240 - этан
- 250 - пропан
- 260 - бутаны
- 301 - сырье для установки гидрокрекинга
- 310 - одна или более фракция, выбранная из нефти, керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти
- 311 - нефть, образованная установкой перегонки сырой нефти
- 320 - образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистилят и/или образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистилят, полученные в комбинированном способе

- 321 - образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят, полученный в комбинированном способе
- 322 - легкий дистиллят, образованный с помощью размыкания ароматического кольца
- 323 - легкий дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков
- 325 - по меньшей мере часть образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята
- 330 - одна или более фракция, выбранная из группы, состоящей из керосина и газойля, полученных с помощью перегонки сырой нефти
- 331 - образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят
- 333 - средний дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков
- 400 - кубовые остатки
- 401 - образованный нефтеперерабатывающей установкой тяжелый дистиллят
- 420 - тяжелый дистиллят, образованный с помощью облагораживания кубовых остатков
- 500 - олефины
- 510 - этилен, образованный с помощью крекинга этана
- 520 - пропилен, полученный дегидрированием пропана
- 530 - C4 олефины, полученные дегидрированием бутана
- 600 - БТК
- 610 - БТК, полученный с помощью ароматизации
- 701 - метан, полученный с помощью разделения газов
- 710 - метан, полученный с помощью крекинга этана
- 810 - водород, полученный с помощью крекинга этана
- 820 - водород, полученный с помощью дегидрирования пропана
- 830 - водород, полученный с помощью дегидрирования бутана

Хотя изобретение было подробно описано с целью иллюстрации, следует понимать, что такие подробности приводятся исключительно для этой цели, и что специалистами могут быть сделаны изменения, без отклонения от сущности и объема изобретения, определяемых формулой изобретения.

Следует также отметить, что изобретение относится ко всем возможным комбинациям описанных здесь признаков, в частности предпочтительными являются те комбинации признаков, которые присутствуют в формуле изобретения.

Следует отметить, что термин "содержащий" не исключает наличия других элементов. Однако, также следует понимать, что описание продукта, содержащего определенные компоненты, также описывает продукт, состоящий из этих компонентов. Аналогичным образом, также следует понимать, что описание процесса, включающего определенные стадии, также описывает процесс, состоящий из этих стадий.

Настоящее изобретение будет теперь описано более подробно с помощью следующих не ограничивающих примеров.

Сравнительный пример 1.

Представленные здесь экспериментальные данные были получены с помощью моделирования схемы технологических процессов в Aspen Plus. Кинетика парового крекинга была строго учтена (с помощью программного обеспечения для расчетов состава продуктов установки парового крекинга). Использовали следующие условия печи установки парового крекинга: печи этана и пропана: температура на выходе из змеевика (COT) = 845°C и отношение водяного пара к маслу = 0,37, C4-печи и печи для жидкого сырья: COT = 820°C и отношение водяного пара к маслу = 0,37. Для гидрокрекинга сырья была использована схема реакции, основанная на экспериментальных данных. Для размыкания ароматического кольца с последующим гидрокрекингом бензина использовали схему реакции, в которой все полиароматические соединения конвертировались в БТК и СНГ и все нафтеносодержащие и парафиновые соединения конвертировались в СНГ. Состав продуктов дегидрирования пропана и дегидрирования бутана основан на литературных данных. Моделирование установки гидрокрекинга кубовых остатков осуществляли на основе литературных данных.

В сравнительном примере 1 арабийскую легкую сырую нефть перегоняли в установке атмосферной перегонки. Все фракции, кроме кубовых остатков, подвергали паровому крекингу. Фракции, направляемые в установку парового крекинга, включали СНГ, нефть, керосин и газойль. Граница отделения для кубовых остатков составляла 350°C. Общая доля сырой нефти, направляемой в установку парового крекинга, составляла до 50 мас.% сырой нефти. В установке парового крекинга указанные выше фракции сырой нефти подвергались крекингу в печах. Результаты приводятся в табл. 1, как представлено ниже.

Продукты, которые были получены из сырой нефти, делили на нефтехимические продукты (олефины и БТЭК, где БТЭК является аббревиатурой, означающей "БТК + этилбензол") и другие продукты (водород, метан и тяжелые фракции, содержащие C9 смолы, крекинг-дистиллят, сажевое масло и кубовые остатки). Общее количество составляло в сумме 100% от общей сырой нефти, поскольку кубовые остатки также принимали во внимание. Из состава продуктов сырой нефти эффективность по углероду определяли как

(Общее массовое содержание углерода в нефтехимических продуктах)/(Общее массовое содержание углерода в сырой нефти)

В сравнительном примере эффективность по углероду составляла 38,0 мас. %.

Пример 1.

Пример 1 идентичен сравнительному примеру, за исключением следующего:

Во-первых, фракцию нефти, полученную перегонкой, конвертировали в установке FHC для получения БТК (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Этот СНГ разделяли на этановую, пропановую и бутановую фракции, которые подвергали паровому крекингу.

Кроме того, фракции керосина и газойля (граница отделения 350°C) подвергали размыканию ароматического кольца, которое осуществлялось в технологических условиях, подходящих для сохранения одного ароматического кольца. Выходящий поток из установки размыкания ароматического кольца дополнительно перерабатывали в установке GHC с получением БТК (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Этот СНГ разделяли на этановую, пропановую и бутановую фракции, которые подвергали паровому крекингу.

Приведенная ниже таблица отражает общий состав продуктов из установки парового крекинга (крекированные продукты легких фракций, нефти и СНГ) и из установок FHC и GHC (БТК продукт) в мас. % от общего количества сырой нефти. Таблица также содержит фракцию остатка атмосферной перегонки.

В примере 1 эффективность по углероду составляла 42,3 мас. %.

Пример 2.

Пример 2 идентичен примеру 1, за исключением следующего:

Во-первых, кубовые остатки облагораживали в установке гидрокрекинга кубовых остатков с получением газов, легкого дистиллята и среднего дистиллята. Газы, полученные с помощью гидрокрекинга кубовых остатков, подвергали паровому крекингу. Легкий дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга кубовых остатков, подавали в установку FHC для получения БТК (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Этот СНГ разделяли на этановую, пропановую и бутановую фракции, которые подвергали паровому крекингу. Средний дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга кубовых остатков, подвергали размыканию ароматического кольца, которое осуществлялось в технологических условиях, подходящих для сохранения одного ароматического кольца. Выходящий поток из установки размыкания ароматического кольца дополнительно перерабатывали в установке GHC для получения БТК и СНГ. Этот СНГ разделяли на этановую, пропановую и бутановую фракции, которые подвергали паровому крекингу.

Кроме того, тяжелую часть выходящего потока из установки крекинга (C9 смолы, крекинг-дистиллят и сажевое масло) рециркулировали в установку гидрокрекинга кубовых остатков. Предельная конверсия в установке гидрокрекинга кубовых остатков близка к полной (битумный пек из установки гидрокрекинга кубовых остатков составлял 2 мас. % сырой нефти).

Приведенная ниже таблица отражает общий состав продуктов переработки сырой нефти из установки парового крекинга (крекированные продукты легких фракций, нефти и СНГ) и из установок FHC и GHC (БТК продукт) в мас. % от общего количества сырой нефти.

Состав продуктов также содержит битумный пек из установки гидрокрекинга (2 мас. % от сырой нефти).

В примере 2 эффективность по углероду составляла 80,9 мас. %.

Пример 3.

Пример 3 идентичен примеру 2, за исключением следующего:

Пропан и бутан из установок ARO - GHC не подвергали паровому крекингу, но дегидрировали в пропилен и бутен (с предельными селективностями дегидрирования пропана в пропилен 90% и н-бутана в н-бутен 90%, и изобутана в изобутен 90%).

Приведенная ниже таблица отражает общий состав продуктов из установки парового крекинга (крекированные продукты легких фракций, нефти и СНГ) и из установок FHC и GHC (БТК продукт) в мас. % от общего количества сырой нефти. Состав продуктов также содержит битумный пек из установки гидрокрекинга (2 мас. % от сырой нефти).

В примере 3 эффективность по углероду составляла 93,5 мас. %.

	Сравнительный пример	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Нефтехимические продукты (% масс. сырой нефти)				
Этилен	15%	22%	43%	21%
Пропилен	8%	6%	11%	41%
Бутадиен	2%	1%	2%	0%
1-бутен	1%	0%	1%	8%
Изобутен	1%	0%	1%	2%
Изопрен	0%	0%	0%	0%
СРГД	1%	0%	0%	0%
Бензол	4%	3%	5%	4%
Толуол	2%	5%	9%	8%
Ксилол	1%	3%	5%	5%
Этилбензол	1%	0%	0%	0%
Другие компоненты (% масс. сырой нефти)				
Водород	1%	1%	2%	4%
Метан	7%	10%	19%	5%
Тяжелые компоненты	56%	48%	0%	0%
Битумный пек установки гидрокрекинга кубовых остатков	0%	0%	2%	2%
Эффективность по углероду	38,0%	42,3%	80,9%	93,5%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки сырой нефти, включающий в себя стадии, на которых подвергают сырую нефть перегонке сырой нефти с образованием газовой фракции, кубовых остатков и по меньшей мере одного из керосина и газойля;

подвергают кубовые остатки облагораживанию кубовых остатков с образованием, по меньшей мере, сжиженного нефтяного газа (СНГ), легкого дистиллята, среднего дистиллята или их комбинаций, причем указанное облагораживание кубовых остатков включает стадии, на которых

осуществляют разделение кубовых остатков, полученных с помощью перегонки сырой нефти, на остаток вакуумной перегонки и вакуумный газойль;

подвергают указанный остаток вакуумной перегонки гидрокрекингу остатка вакуумной перегонки с образованием СНГ, легкого дистиллята, среднего дистиллята, тяжелого дистиллята или их комбинаций и

подвергают тяжелый дистиллят, образованный с помощью гидрокрекинга остатка вакуумной перегонки, рециркуляции на гидрокрекинг остатка вакуумной перегонки с образованием дополнительного СНГ, дополнительного среднего дистиллята и дополнительного легкого дистиллята;

осуществляют гидрокрекинг с размыканием ароматического кольца по меньшей мере части среднего дистиллята, образованного с помощью облагораживания кубовых остатков, указанного вакуумного газойля и керосина и/или газойля, полученного с помощью перегонки сырой нефти, с водородом в присутствии катализатора в условиях реакции, достаточных для получения, по меньшей мере, СНГ и образованного нефтеперерабатывающей установкой легкого дистиллята; и

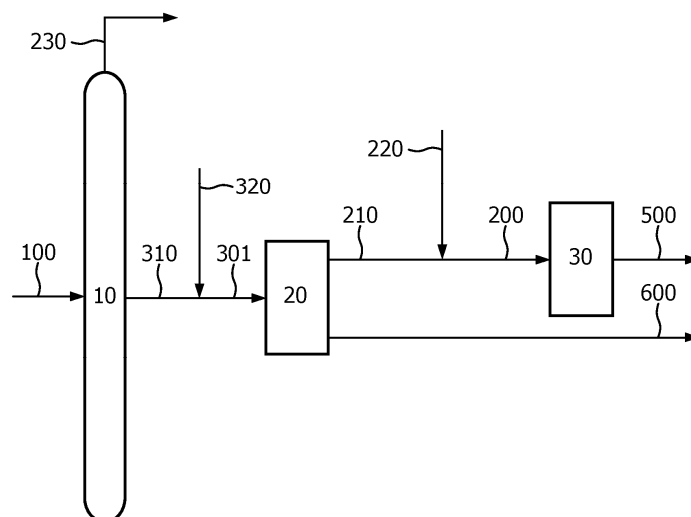
подвергают по меньшей мере один из СНГ из газовой фракции, полученной перегонкой сырой нефти, СНГ, образованного с помощью гидрокрекинга остатка вакуумной перегонки, СНГ, образованного с помощью указанной стадии гидрокрекинга с размыканием ароматического кольца, или их комбинацию, разделению газа для разделения различных соединений на отдельные потоки, причем указанные потоки содержат этан, пропан и бутаны; и

подвергают указанные потоки синтезу олефинов, включающему пиролиз этана, дегидрирование пропана и дегидрирование бутана или объединенное дегидрирование пропана и бутана.

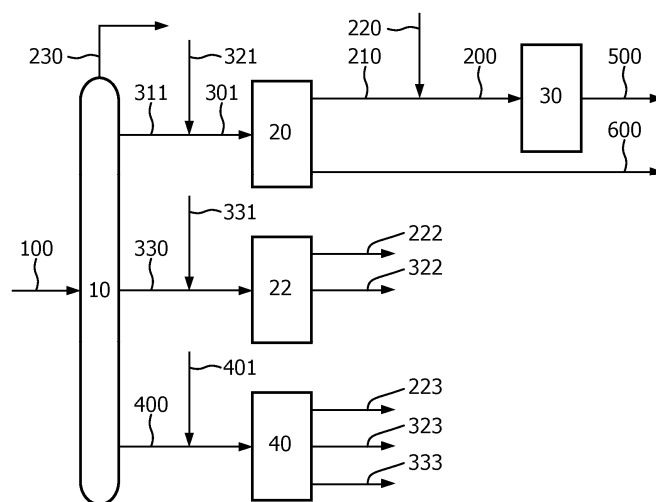
2. Способ по п.1, в котором условия реакции на указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца включают температуру от 200 до 600°C, давление от 0,2 до 20 МПа и среднечасовую скорость подачи сырья от 0,1 до 10 ч⁻¹.

3. Способ по п.1, в котором катализатор на указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца содержит Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинации в металлической или металл-сульфидной форме, нанесен на кислотный твердый материал, включающий оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния, цеолиты или их комбинации.

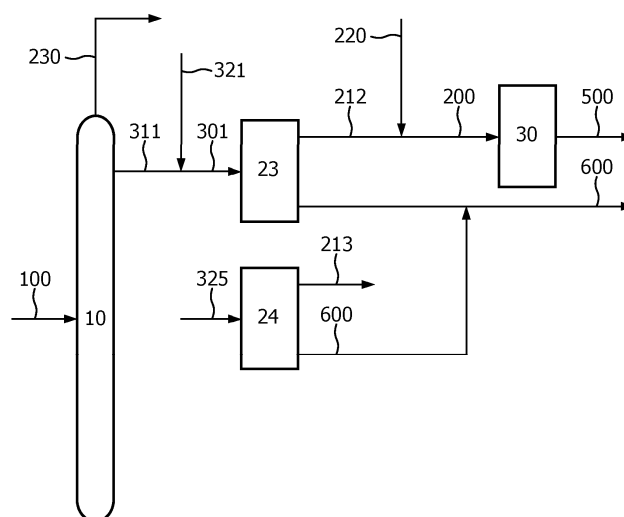
4. Способ по п.1, в котором СНГ, образованный с помощью указанной стадии гидрокрекинга с раскрытием ароматического кольца, подвергают синтезу олефинов.



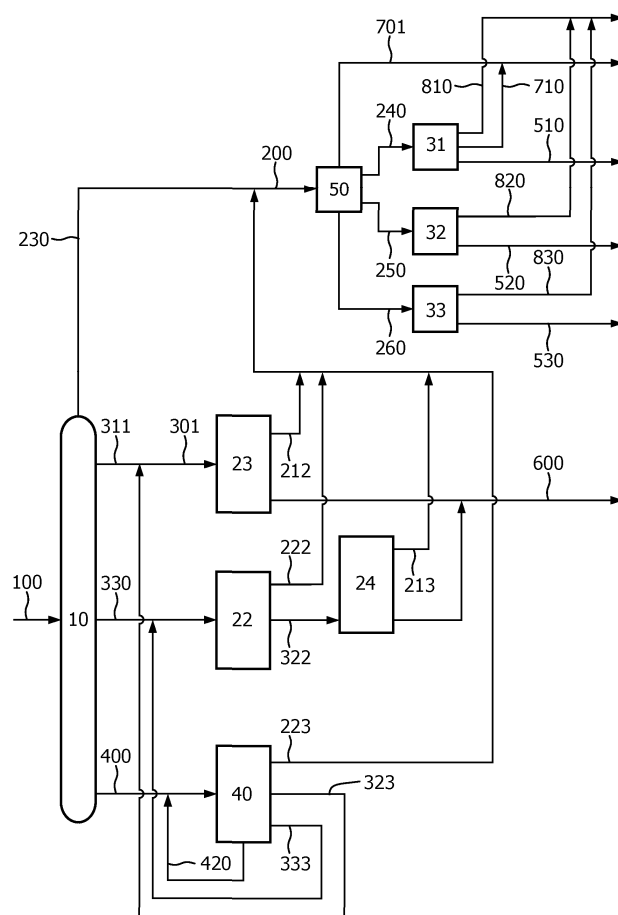
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

