

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039640**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.02.21

(51) Int. Cl. **C10G 69/00** (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201892346

(22) Дата подачи заявки
2014.12.10

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА БТК ИЗ СМЕШАННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ИСТОЧНИКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПИРОЛИЗА**

(31) **14156610.9**

(56) **WO-A1-2006137615**
WO-A1-2013182534
US-A1-2009173666
US-A1-2009173665

(32) **2014.02.25**

(33) **EP**

(43) **2019.07.31**

(62) **201691724; 2014.12.10**

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

(72) Изобретатель:
**Веласко Пелаес Рауль (NL),
Нарайанасвами Равичандер,
Раджагопалан Виджайананд (IN),
Опринс Арно Йоханнес Мария (NL),
Вард Эндрю Марк (GB), Схарлаккенс
Эгидиус Якоба Мария, Виллигенбург
Ван Йорис (NL)**

(74) Представитель:
Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения продукта БТК, включающему пиролиз, раскрытие ароматических колец и извлечение продукта БТК. Кроме того, изобретение относится к технологическому агрегату для превращения подаваемого на пиролиз потока в продукт БТК, включающему установку для пиролиза, установку для раскрытия ароматических колец и установку для извлечения продукта БТК.

B1

039640

039640

B1

Изобретение относится к способу получения продукта БТК, включающему пиролиз, раскрытие ароматических колец и извлечение продукта БТК. Кроме того, настоящее изобретение относится к технологическому агрегату для превращения подаваемого на пиролиз потока в продукт БТК, включающему установку для пиролиза, установку для раскрытия ароматических колец и установку для извлечения продукта БТК.

Как это было описано ранее, степень получения легких олефиновых углеводородов из углеводородного исходного сырья может быть увеличена с использованием способа, включающего стадии подачи углеводородного исходного сырья в пиролизную печь для проведения реакции пиролиза; разделения продуктов реакции, которые получают в результате проведения реакции пиролиза, на поток, содержащий водород и C4 или низшие углеводороды, и поток, содержащий C5+ углеводороды, при использовании способа сжатия и фракционирования; извлечения водорода и C2, C3 и C4 олефиновых и парафиновых углеводородов, соответственно, из потока, содержащего водород и C4 или низшие углеводороды; отделения пиролизных бензинов и C9+ углеводородсодержащей фракции от потока, содержащего C5+ углеводороды, при использовании способов гидрирования и разделения; подачи смеси из отделенных пиролизных бензинов, углеводородного исходного сырья и водорода по меньшей мере в одну область проведения реакции; превращения смеси в присутствии катализатора в области проведения реакции в ароматическое углеводородное соединение, которое является обогащенным по бензолу, толуолу и ксилолу, в результате проведения реакций деалкилирования/трансалкилирования и в неароматическое углеводородное соединение, которое является обогащенным по сжиженному нефтяному газу, в результате проведения реакции гидрокрекинга; разделения продуктов реакции стадии превращения смеси на поток головного продукта, который содержит водород, метан, этан и сжиженный нефтяной газ, и поток кубового продукта, который содержит ароматические углеводородные соединения, и небольшое количество водорода и неароматических углеводородных соединений при использовании способа газожидкостного разделения; отправления потока головного продукта на циркуляцию в процесс сжатия и фракционирования; и извлечения ароматических углеводородных соединений из потока кубового продукта; см., например, публикацию US 20060287561 A1. В способе, описанном в публикации US 20060287561 A1, C9+ углеводородсодержащую фракцию, полученную в результате пиролиза, отделяют и выдувают. Основным недостатком способа из публикации US 20060287561 A1 заключается в относительно низком выходе по ароматическим соединениям.

Одна цель настоящего изобретения заключается в предложении способа получения продукта БТК из смешанного углеводородного потока, характеризующегося улучшенным выходом по высокоценным продуктам нефтехимического производства, таким как продукт БТК.

Достижения разрешения вышеупомянутой проблемы добиваются в результате предложения вариантов осуществления, описанных ниже в настоящем документе и охарактеризованных в формуле изобретения. В соответствии с этим настоящее изобретение раскрывает способ получения продукта БТК, включающий:

(a) проведение для подаваемого на пиролиз потока, содержащего углеводороды, пиролиза в целях получения пиролизного бензина и C9+ углеводородов,

(b) проведение для C9+ углеводородов раскрытия ароматических колец в целях получения продукта БТК и

(c) извлечение продукта БТК из пиролизного бензина.

В контексте настоящего изобретения неожиданно было установлено, что выход по высокоценным продуктам нефтехимического производства, таким как продукт БТК, может быть улучшен с использованием улучшенного способа в соответствии с описанием изобретения в настоящем документе.

В способе по настоящему изобретению может быть использована любая углеводородная композиция, которая подходит для использования в качестве подаваемого на пиролиз потока.

В особенности хорошо подходящие для использования подаваемые на пиролиз потоки могут быть выбраны из группы, состоящей из лигроина, газоконденсата, керосина, газойлей и (гидро)восков. Однако в способе по настоящему изобретению также может быть использован и пиролиз сырой нефти в соответствии с описанием в публикациях US 2013/0197289 A1 и US 2004/0004022 A1. Термин "сырая нефть" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к нефти, извлекаемой из геологической формации в переработанной форме. Термин "сырая нефть" также будет пониматься как включающий сырую нефть, которую подвергли разделению вода-нефть и/или разделению газ-нефть и/или обессоливанию и/или стабилизации. В особенности предпочтительную сырую нефть, которую используют в качестве подаваемого на пиролиз потока в способе по настоящему изобретению, выбирают из группы, состоящей из аравийской сверхлегкой сырой нефти, аравийской суперлегкой сырой нефти и сланцевой нефти. В случае использования в качестве подаваемого потока сырой нефти она может быть специально подвергнута сольвентной деасфальтизации перед проведением пиролиза.

Предпочтительно подаваемый на пиролиз поток содержит лигроин, предпочтительно парафиновый лигроин или прямогонный лигроин. Предпочтительно подаваемый на пиролиз поток характеризуется уровнем содержания ароматического углеводорода, меньшим чем 20 мас.% согласно измерению в соответствии со стандартом ASTM D5443. Как было установлено, в случае использования подаваемого на

пиролиз потока, характеризующегося уровнем содержания ароматических углеводородов, меньшим чем 20 мас.%, согласно измерению в соответствии со стандартом ASTM D5443 баланс по водороду способа по настоящему изобретению будет улучшен или даже полностью сбалансирован. В случае достижения баланса по водороду в способе по настоящему изобретению в операциях, осуществляемых в установке по настоящему изобретению с выделением водорода, будет получено достаточное количество водорода для удовлетворения потребности в совокупном количестве водорода, требуемом в операциях, осуществляемых в установке по настоящему изобретению с поглощением водорода.

Термины "лигроин" и "газойль" в настоящем документе используют в их общепринятом в сфере способов переработки нефти значении; см. публикации 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 необходимо отметить, что может иметь место перекрытие между различными фракциями сырой нефти вследствие наличия сложной смеси углеводородных соединений, включенных в сырую нефть, и технических ограничений, накладываемых на способ перегонки сырой нефти. Предпочтительно термин "лигроин" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к нефтяной фракции, полученной в результате перегонки сырой нефти и характеризующейся диапазоном температур кипения приблизительно 20-200°C, более предпочтительно приблизительно 30-190°C. Предпочтительно легкий лигроин представляет собой фракцию, характеризующуюся диапазоном температур кипения приблизительно 20-100°C, более предпочтительно приблизительно 30-90°C. Тяжелый лигроин предпочтительно характеризуется диапазоном температур кипения приблизительно 80-200°C, более предпочтительно приблизительно 90-190°C. Предпочтительно термин "керосин" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к нефтяной фракции, полученной в результате перегонки сырой нефти и характеризующейся диапазоном температур кипения приблизительно 180-270°C, более предпочтительно приблизительно 190-260°C. Предпочтительно термин "газойль" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к нефтяной фракции, полученной в результате перегонки сырой нефти и характеризующейся диапазоном температур кипения приблизительно 250-360°C, более предпочтительно приблизительно 260-350°C.

Способ по настоящему изобретению включает пиролиз, при котором насыщенные углеводороды, содержащиеся в подаваемом на пиролиз потоке, разбиваются на более мелкие, зачастую ненасыщенные, углеводороды. Очень часто встречающийся способ пиролиза углеводородов включает "паровой крекинг". В соответствии с использованием в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому способу, в котором насыщенные углеводороды, такие как этан, превращаются в ненасыщенные углеводороды, такие как этилен. При паровом крекинге переведенные в газообразное состояние подаваемые на пиролиз потоки разбавляют водяным паром и кратковременно нагревают в печи в отсутствие кислорода. Обычно температура реакции находится в диапазоне 750-900°C, и реакции дают возможность протекать только в течение очень короткого времени, обычно при временах пребывания 50-1000 мс. Предпочтительно выбирают относительно низкое технологическое давление в диапазоне от атмосферного давления вплоть до 175 кПа (изб.). Массовое соотношение между водяным паром и углеводородом предпочтительно находится в диапазоне 0,1-1,0, более предпочтительно 0,3-0,5. После достижения температуры крекинга газ быстро тушат для прекращения реакции в теплообменнике трубопровода или внутри коллектора для тушения с использованием масла для тушения. Паровой крекинг в результате приводит к медленному отложению кокса - формы углерода - на стенках реактора. Коксоудаление требует отделения печи из способа, а после этого пропускания потока водяного пара или смеси водяной пар/воздух через змеевики печи. Это превращает жесткий твердый углеродный слой в монооксид углерода и диоксид углерода. Сразу после завершения данной реакции печь возвращают в эксплуатацию. Продукты, полученные в результате парового крекинга, зависят от состава подаваемого потока, соотношения между углеводородом и водяным паром и от температуры крекинга и времени пребывания в печи.

Предпочтительно пиролиз включает нагрев подаваемого на пиролиз потока в присутствии водяного пара до температуры в диапазоне 750-900°C при времени пребывания в диапазоне 50-1000 мс при давлении в диапазоне от атмосферного давления до 175 кПа (изб.).

Термины "алкан" или "алканы" используют в настоящем документе в общепринятом значении и, соответственно, описывают ациклические разветвленные или неразветвленные углеводороды, описываемые общей формулой C_nH_{2n+2} и поэтому полностью состоящие из атомов водорода и насыщенных атомов углерода; см., например, публикацию IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (1997). Термин "алканы", в соответствии с этим, описывает неразветвленные алканы ("нормальные парафины" или "н-парафины" или "н-алканы") и разветвленные алканы ("изопарафины" или "изоалканы"), но исключает нафтены (циклоалканы).

Термины "ароматические углеводороды" или "ароматические соединения" очень хорошо известны на современном уровне техники. Соответственно, термин "ароматический углеводород" относится к циклически сопряженному углеводороду, характеризующемуся стабильностью (вследствие делокализации), которая является значительно большей, чем стабильность гипотетической локализованной структуры (например, структуры Кекуле). Наиболее часто встречающийся метод определения ароматичности заданного углеводорода заключается в наблюдении диатропичности в спектре 1H ЯМР, например при-

сутствия химических сдвигов в диапазоне от 7,2 до 7,3 м.д. для протонов бензольных колец.

Термины "нафтеновые углеводороды" или "нафтены" или "циклоалканы" используются в настоящем документе в их общепризнанном значении и, соответственно, описывают насыщенные циклические углеводороды.

Термин "олефин" используется в настоящем документе с приданием ему общепризнанного значения. Соответственно, олефин относится к ненасыщенному углеводородному соединению, содержащему по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод. Предпочтительно термин "олефины" относится к смеси, содержащей два и более представителей, выбираемых из этилена, пропилена, бутадиена, бутилена-1, изобутилена, изопрена и циклопентадиена.

Термин "СНГ" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к общепризнанному акрониму для термина "сжиженный нефтяной газ". Газ СНГ в общем случае состоит из смеси из C_2 - C_4 углеводородов, т.е. смеси из этана, пропана и бутанов и, в зависимости от источника, также этилена, пропилена и бутиленов.

В настоящем документе термин "С# углеводороды", где "#" представляет собой положительное целое число, подразумевает описание всех углеводородов, содержащих # атомов углерода. Кроме того, термин "С#+ углеводороды" подразумевает описание всех углеводородных молекул, содержащих # и более атомов углерода. Соответственно, термин "С9+ углеводороды" подразумевает описание смеси из углеводородов, содержащих 9 и более атомов углерода. Термин "С9+ алканы", соответственно, относится к алканам, содержащим 9 и более атомов углерода.

Термины "легкий дистиллят", "средний дистиллят" и "тяжелый дистиллят" используются в настоящем документе в их общепринятом в сфере нефтехимических способов значении; см. публикацию Speight, J.C. (2005), процитированный выше источник. В данном отношении необходимо отметить, что может иметь место перекрытие между различными фракциями перегонки вследствие наличия сложной смеси углеводородных соединений, содержащихся в потоке продукта, полученном при проведении операций нефтехимической установки или установки нефтехимического производства, и технических ограничений, накладываемых на способ перегонки, использующийся для разделения различных фракций. Предпочтительно "легкий дистиллят" является углеводородным дистиллятом, полученным с использованием нефтехимической установки или нефтехимического способа и характеризующимся диапазоном температур кипения приблизительно 20-200°C, более предпочтительно приблизительно 30-190°C. "Легкий дистиллят" зачастую является относительно обогащенным по ароматическим углеводородам, содержащим одно ароматическое кольцо. Предпочтительно "средний дистиллят" является углеводородным дистиллятом, полученным при использовании нефтехимической установки или нефтехимического способа и характеризующимся диапазоном температур кипения приблизительно 180-360°C, более предпочтительно приблизительно 190-350°C. "Средний дистиллят" является относительно обогащенным по ароматическим углеводородам, содержащим два ароматических кольца. Предпочтительно "тяжелый дистиллят" является углеводородным дистиллятом, полученным при использовании нефтехимической установки или нефтехимического способа и характеризующимся температурой кипения, большей чем приблизительно 340°C, более предпочтительно большей чем приблизительно 350°C. "Тяжелый дистиллят" является относительно обогащенным по углеводородам, содержащим более чем 2 ароматических кольца. Соответственно, дистиллят, полученный при использовании нефтехимической установки или нефтехимического способа, получают в результате химического превращения с последующим фракционированием, например, в результате перегонки или в результате экстрагирования, что контрастирует с тем, что имеет место для фракции сырой нефти. В соответствии с этим дистиллят, полученный с использованием нефтехимической установки или нефтехимического способа, получают в результате химического превращения с последующим фракционированием, например, в результате перегонки или в результате экстрагирования, что контрастирует с тем, что имеет место для фракции сырой нефти.

Способ по настоящему изобретению включает раскрытие ароматических колец, которое включает введение C_9+ углеводородов в присутствии водорода в контакт с катализатором раскрытия ароматических колец в условиях проведения раскрытия ароматических колец. Технологические условия, подходящие для использования при раскрытии ароматических колец и также описываемые в настоящем документе в качестве "условий проведения раскрытия ароматических колец", легко могут быть определены специалистами в соответствующей области техники; см., например, публикации US 3256176, US 4789457 и US 7513988.

Термин "раскрытие ароматических колец" используется в настоящем документе в общепринятом смысле и, таким образом, может быть определен как способ превращения углеводородного потока, который является относительно обогащенным по углеводородам, содержащим конденсированные ароматические кольца, таким как C_9+ углеводороды, с получением потока продукта, содержащего легкий дистиллят, который является относительно обогащенным по продукту БТК (бензин, полученный с использованием способа РАК), и предпочтительно газ СНГ. Такой способ раскрытия ароматических колец (способ РАК), например, описывается в публикациях US 3256176 и US 4789457. Такие способы могут включать либо один каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора, либо два таких реактора в последовательности совместно с одной или несколькими установками для фракционирования в целях отделе-

ния желательных продуктов от непрореагировавшего материала, а также могут включать возможность отправления непрореагировавшего материала на рецикл в один или оба реактора. Реакторы могут функционировать при температуре в диапазоне 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении в диапазоне 3-35 МПа, предпочтительно от 5 до 20 МПа, совместно с 5-20 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью), где упомянутый водород может протекать прямоточно с углеводородным исходным сырьем или противоточно по отношению к направлению течения углеводородного исходного сырья, в присутствии двухфункционального катализатора, активного в отношении как гидрирования-дегидрирования, так и расщепления колец, где могут быть проведены упомянутые насыщение ароматических колец и расщепление колец. Катализаторы, используемые в таких способах, содержат один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V в металлической форме или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, такой как оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния и цеолиты. В данном отношении необходимо отметить, что термин "нанесенный на носитель" в настоящем документе включает любой обычный способ получения катализатора, который объединяет один или несколько элементов с каталитическим носителем. В результате адаптации либо индивидуально, либо в комбинации состава катализатора, рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода способ может быть сконфигурирован в направлении полного насыщения и последующего расщепления всех колец или в направлении сохранения одного ароматического кольца ненасыщенным и последующего расщепления всех колец, кроме одного. В последнем случае способ РАК приводит к получению легкого дистиллята ("бензина из способа РАК"), который является относительно обогащенным по углеводородным соединениям, содержащим одно ароматическое и/или нафтеновое кольцо. В контексте настоящего изобретения предпочитается использовать способ раскрытия ароматических колец, который оптимизируют для сохранения одного ароматического или нафтенового кольца в неизменном виде и, таким образом, для получения легкого дистиллята, который является относительно обогащенным по углеводородным соединениям, содержащим одно ароматическое или нафтеновое кольцо.

Один дополнительный способ раскрытия ароматических колец (способ РАК) описывается в публикации US 7513988. В соответствии с этим способ РАК может включать насыщение ароматических колец при температуре в диапазоне 100-500°C, предпочтительно 200-500°C, более предпочтительно 300-500°C, давлении в диапазоне 2-10 МПа совместно с 1-30 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью) в присутствии катализатора гидрирования ароматических соединений и расщепление колец при температуре в диапазоне 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении в диапазоне 1-12 МПа совместно с 1-20 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью) в присутствии катализатора расщепления колец, где упомянутые насыщение ароматических колец и расщепление колец могут быть проведены в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Катализатор гидрирования ароматических соединений может быть обычным катализатором гидрирования/гидрообработки, таким как катализатор, содержащий смесь из Ni, W и Mo, на жаропрочном носителе, обычно оксиде алюминия. Катализатор расщепления колец содержит компонент в виде переходного металла или сульфида данного металла и носитель. Предпочтительно катализатор содержит один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V в металлической форме или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, такой как оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния и цеолиты. В данном отношении необходимо отметить, что термин "нанесенный на носитель" в соответствии с использованием в настоящем документе включает любой обычный способ получения катализатора, который объединяет один или несколько элементов с носителем катализатора. В результате адаптации либо индивидуально, либо в комбинации состава катализатора, рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода способ может быть сконфигурирован в направлении полного насыщения и последующего расщепления всех колец или в направлении сохранения одного ароматического кольца ненасыщенным и последующего расщепления всех колец кроме одного. В последнем случае способ РАК приводит к получению легкого дистиллята ("бензина из способа РАК"), который является относительно обогащенным по углеводородным соединениям, содержащим одно ароматическое кольцо. В контексте настоящего изобретения предпочитается использовать способ раскрытия ароматических колец, который оптимизируют для сохранения одного ароматического кольца в неизменном виде и, таким образом, для получения легкого дистиллята, который является относительно обогащенным по углеводородным соединениям, содержащим одно ароматическое кольцо.

Предпочтительно раскрытие ароматических колец включает введение C₉+ углеводородов в присутствии водорода в контакт с катализатором раскрытия ароматических колец в условиях проведения раскрытия ароматических колец, где катализатор раскрытия ароматических колец содержит компонент в виде переходного металла или сульфида данного металла и носитель, предпочтительно содержащий один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V в металлической форме или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в

виде кислотного твердого вещества, предпочтительно выбираемый из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, оксида алюминия-диоксида кремния и цеолитов, и где условия проведения раскрытия ароматических колец включают температуру в диапазоне 100-600°C, давление в диапазоне 1-12 МПа. Предпочтительно условия проведения раскрытия ароматических колец, кроме того, включают присутствие 5-30 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью).

Предпочтительно катализатор раскрытия ароматических колец включает катализатор гидрирования ароматических соединений, содержащий один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Ni, W и Mo, на жаропрочном носителе, предпочтительно оксиде алюминия; и катализатор расщепления колец, содержащий компонент в виде переходного металла или сульфида данного металла и носитель, предпочтительно содержащий один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V в металлической форме или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, предпочтительно выбираемый из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, оксида алюминия-диоксида кремния и цеолитов, и где условия проведения гидрирования ароматических соединений включают температуру в диапазоне 100-500°C, предпочтительно 200-500°C, более предпочтительно 300-500°C, давление в диапазоне 2-10 МПа и присутствие 1-30 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью), и где расщепление колец включает температуру в диапазоне 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давление в диапазоне 1-12 МПа и присутствие 1-20 мас.% водорода (по отношению к углеводородному исходному сырью).

Способ по настоящему изобретению включает извлечение продукта БТК из смешанного углеводородного потока, содержащего ароматические углеводороды, такие как пиролизный бензин. Для извлечения продукта БТК могут быть использованы любые обычные средства отделения продукта БТК от смешанного углеводородного потока. Одно такое подходящее для использования средство извлечения продукта БТК включает обычное сольвентное экстрагирование. Пиролизный бензин и легкий дистиллят перед сольвентным экстрагированием могут быть подвергнуты "обработке бензина". В соответствии с использованием в настоящем документе термины "обработка бензина" или "гидрообработка бензина" относятся к способу, где обогащенный по ненасыщенным и ароматическим соединениям углеводородный подаваемый поток, такой как пиролизный бензин, подвергают селективной гидрообработке таким образом, чтобы были бы гидрированы двойные связи углерод-углерод олефинов и диолефинов, содержащихся в упомянутом подаваемом потоке; см. также публикацию US 3556983. Обычно установка для обработки бензина может включать способ первой ступени для улучшения стабильности углеводородного потока, обогащенного по ароматическим соединениям, в результате селективного гидрирования диолефинов и алкенильных соединений, что, таким образом, делает его подходящим для использования при дальнейшей переработке на второй ступени. Реакцию гидрирования первой ступени проводят с использованием катализатора гидрирования, обычно содержащего Ni и/или Pd, в присутствии или в отсутствие промоторов, нанесенного на носитель в виде оксида алюминия, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Гидрирование первой ступени обычно проводят в жидкой фазе, включая температуру технологического ввода, составляющую 200°C и менее, предпочтительно находящуюся в диапазоне 30-100°C. На второй ступени подвергнутый гидрообработке углеводородный поток, обогащенный по ароматическим соединениям, первой ступени может быть подвергнут дополнительной переработке для получения исходного сырья, подходящего для использования при извлечении ароматических соединений в результате селективного гидрирования олефинов и удаления серы в результате гидродесульфурирования. При гидрировании второй ступени обычно используют катализатор гидрирования, содержащий элементы, выбираемые из группы, состоящей из Ni, Mo, Co, W и Pt, в присутствии или в отсутствие промоторов, нанесенные на носитель в виде оксида алюминия, в реакторе с неподвижным слоем катализатора, где катализатор имеет сульфидную форму. Технологические условия в общем случае включают технологическую температуру в диапазоне 200-400°C, предпочтительно 250-350°C, и давление в диапазоне 1-3,5 МПа, предпочтительно 2-3,5 МПа (изб.). После этого обогащенный по ароматическим соединениям продукт, полученный при использовании установки УОБ, дополнительно подвергают извлечению продукта БТК с использованием обычного сольвентного экстрагирования. В случае обогащенной по ароматическим соединениям углеводородной смеси, которая должна быть подвергнута обработке бензина, характеризующейся низким уровнем содержания диолефинов и алкенильных соединений, углеводородный поток, обогащенный по ароматическим соединениям, может быть непосредственно подвергнут гидрированию второй ступени или даже непосредственно подвергнут экстрагированию ароматических соединений. Предпочтительно установка для обработки бензина является установкой для гидрокрекинга в соответствии с представленным ниже описанием изобретения в настоящем документе, которая является подходящей для использования при превращении подаваемого потока, который является обогащенным по ароматическим углеводородам, содержащим одно ароматическое кольцо, в очищенный продукт БТК.

Продуктом, получаемым в способе по настоящему изобретению, является продукт БТК. Термин "БТК" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к смеси из бензола, толуола и ксилолов. Предпочтительно продукт, полученный в способе по настоящему изобретению, включает, кроме того, подходящие для использования ароматические углеводороды, такие как этилбензол. В соот-

ветствии с этим настоящее изобретение предпочтительно раскрывает способ получения смеси из бензола, толуола, ксилолов и этилбензола ("БТКЭ"). Полученный продукт может представлять собой физическую смесь из различных ароматических углеводородов или может быть непосредственно подвергнут дальнейшему разделению, например, в результате перегонки, для получения потоков различных очищенных продуктов. Такой поток очищенного продукта может включать поток бензольного продукта, поток толуольного продукта, поток ксилольного продукта и/или поток этилбензольного продукта. Один дополнительный продукт нефтехимического производства, который предпочтительно получают с использованием способа по настоящему изобретению, включает олефины, предпочтительно C₂-C₄-олефины.

Предпочтительно раскрытие ароматических колец, кроме того, приводит к получению легкого дистиллята, где из упомянутого легкого дистиллята извлекают продукт БТК. Предпочтительно продукт БТК, получаемый в результате раскрытия ароматических колец, содержится в легком дистилляте. В данном варианте осуществления продукт БТК, содержащийся в легком дистилляте, отделяют от других углеводородов, содержащихся в упомянутом легком дистилляте, путем извлечения продукта БТК.

Предпочтительно продукт БТК извлекают из пиролизного бензина и/или из легкого дистиллята путем осуществления гидрокрекинга упомянутых пиролизного бензина и/или легкого дистиллята. В результате выбора гидрокрекинга для извлечения продукта БТК можно улучшить выход по продукту БТК способа по настоящему изобретению, поскольку моноароматические углеводороды, отличные от продукта БТК, могут быть превращены в продукт БТК в результате гидрокрекинга.

Предпочтительно пиролизный бензин подвергают гидрообработке перед проведением гидрокрекинга в целях насыщения всех олефинов и диолефинов. В результате удаления олефинов и диолефинов в пиролизном бензине может быть лучше отрегулировано тепловыделение во время гидрокрекинга, что, таким образом, улучшает удобство в эксплуатации. Более предпочтительно олефины и диолефины отделяют от пиролизного бензина с использованием обычных способов, таких как описанные в публикациях US 7019188 и WO 01/59033 A1. Предпочтительно олефины и диолефины, которые были отделены от пиролизного бензина, подвергают ароматизации, что, тем самым, улучшает выход по продукту БТК способа по настоящему изобретению.

Способ по настоящему изобретению может включать гидрокрекинг, который включает введение пиролизного бензина и предпочтительно легкого дистиллята в присутствии водорода в контакт с катализатором гидрокрекинга в условиях проведения гидрокрекинга. Технологические условия, подходящие для использования при гидрокрекинге и также описываемые в настоящем документе в качестве "условий для проведения гидрокрекинга", могут быть легко определены специалистами в соответствующей области техники; см. публикацию Alfke et al. (2007), процитированный выше источник. Предпочтительно пиролизный бензин перед проведением гидрокрекинга подвергают гидрообработке бензина в соответствии с представленным выше описанием изобретения в настоящем документе. Предпочтительно C₉+ углеводороды, содержащиеся в потоке подвергнутого гидрокрекингу продукта, отправляют на рецикл на раскрытие ароматических колец.

Термин "гидрокрекинг" используется в настоящем документе в его общепринятом смысле и, таким образом, может быть определен в качестве способа каталитического крекинга, которому содействует наличие повышенного парциального давления водорода; см., например, публикацию Alfke et al. (2007), процитированный выше источник. Продукты данного способа представляют собой насыщенные углеводороды и в зависимости от условий проведения реакции, таких как температура, давление и объемная скорость, и активности катализатора ароматические углеводороды, в том числе продукт БТК. Технологические условия, используемые для гидрокрекинга, в общем случае, включают технологическую температуру в диапазоне 200-600°C, повышенные давления в диапазоне 0,2-20 МПа, объемные скорости в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹. Реакции гидрокрекинга протекают при задействовании бифункционального механизма, который требует наличия кислотной функции, которая обеспечивает прохождение крекинга и изомеризации, и которая обеспечивает разрыв и/или перегруппировку связей углерод-углерод, содержащихся в углеводородных соединениях, содержащихся в подаваемом потоке, и функции гидрирования. Множество катализаторов, используемых для способа гидрокрекинга, получают путем объединения различных переходных металлов или сульфидов данных металлов с твердым носителем, таким как оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния, оксид магния и цеолиты.

Предпочтительно продукт БТК извлекают из пиролизного бензина и/или легкого дистиллята путем проведения гидрокрекинга бензина для упомянутых пиролизного бензина и/или легкого дистиллята. В соответствии с использованием в настоящем документе термины "гидрокрекинг бензина" или "ГКБ" относятся к способу гидрокрекинга, который особенно хорошо подходит для использования при превращении сложного углеводородного подаваемого потока, который является относительно обогащенным по ароматическим углеводородным соединениям - таким как пиролизный бензин - в газ СНГ и продукт БТК, где упомянутый способ оптимизируют для сохранения одного ароматического кольца в неизменном виде у ароматических соединений, содержащихся в подаваемом потоке способа ГКБ, но для удаления большинства боковых цепей у упомянутого ароматического кольца. Соответственно, основным продуктом, получаемым в результате гидрокрекинга бензина, является продукт БТК, и способ может быть

оптимизирован для получения продукта БТК сорта, соответствующего химическим реагентам. Предпочтительно углеводородный подаваемый поток, который подвергают гидрокрекингу бензина, дополнительно содержит легкий дистиллят. Более предпочтительно углеводородный подаваемый поток, который подвергают гидрокрекингу бензина, предпочтительно не содержит более 1 мас.% углеводородов, содержащих более чем одно ароматическое кольцо. Предпочтительно условия проведения гидрокрекинга бензина включают температуру в диапазоне 300-580°C, более предпочтительно 400-580°C, а еще более предпочтительно 430-530°C. Меньших температур необходимо избегать, поскольку при них становится благоприятным гидрирование ароматического кольца, если только не используется специфически адаптированный катализатор гидрокрекинга. Например, в случае, когда катализатор содержит дополнительный элемент, уменьшающий активность катализатора в отношении гидрирования, такой как олово, свинец или висмут, для гидрокрекинга бензина могут быть выбраны меньшие температуры; см., например, публикации WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488. В случае чрезмерно высокой температуры реакции выход по газам СНГ (в особенности пропану и бутанам) будет понижаться, а выход по метану - увеличиваться. Поскольку активность катализатора может понижаться в течение срока службы катализатора, выгодно постепенно увеличивать температуру реактора в течение срока службы катализатора для сохранения скорости превращения при гидрокрекинге. Это означает, что оптимальная температура в начале рабочего цикла предпочтительно находится на нижнем краю температурного диапазона гидрокрекинга. Оптимальная температура реактора будет увеличиваться по мере дезактивации катализатора, так что в конце цикла (незадолго до замещения или регенерирования катализатора) температуру предпочтительно выбирают на верхнем краю температурного диапазона гидрокрекинга.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина для углеводородного подаваемого потока осуществляют при давлении в диапазоне 0,3-5 МПа (изб.), более предпочтительно при давлении в диапазоне 0,6-3 МПа (изб.), в особенности предпочтительно при давлении в диапазоне 1-2 МПа (изб.), а наиболее предпочтительно при давлении в диапазоне 1,2-1,6 МПа (изб.). В результате увеличения давления реактора может быть увеличена степень превращения C5+ неароматических соединений, но это также приводит к увеличению выхода по метану и гидрированию ароматических колец с образованием циклогексановых соединений, которые могут быть подвергнуты крекингу для получения соединений газа СНГ. Это в результате приводит к уменьшению выхода по ароматическим соединениям, поскольку увеличивается давление, и поскольку некоторое количество циклогексана и изомерного ему метилциклопентана подвергается неполному гидрокрекингу, имеет место оптимум степени чистоты для получающегося в результате бензола при давлении в диапазоне 1,2-1,6 МПа.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина для углеводородного подаваемого потока проводят при объемной скорости в расчете на единицу массы катализатора в час (ОСМЧ) в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹, более предпочтительно при объемной скорости в расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,2-15 ч⁻¹, а наиболее предпочтительно при объемной скорости в расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,4-10 ч⁻¹. В случае чрезмерно большой объемной скорости не все парафиновые компоненты, совместно кипящие с продуктом БТК, подвергаются гидрокрекингу, так что будет невозможно добиться достижения технических характеристик продукта БТК путем простой перегонки продукта реактора. При чрезмерно малой объемной скорости выход по метану увеличивается за счет пропана и бутана. Было неожиданно установлено, что в результате выбора оптимальной объемной скорости в расчете на единицу массы катализатора в час достигается достаточно полная реакция для соединений, кипящих совместно с бензолом, с получением требуемого продукта БТК в отсутствие необходимости в рецикле жидкости.

Предпочтительно гидрокрекинг включает введение пиролизного бензина, предпочтительно легкого дистиллята, в присутствии водорода в контакт с катализатором гидрокрекинга в условиях проведения гидрокрекинга, где катализатор гидрокрекинга содержит 0,1-1 мас.% металла гидрирования по отношению к совокупной массе катализатора и цеолит, характеризующийся размером пор в диапазоне 5-8 Å и молярным соотношением между диоксидом кремния (SiO₂) и оксидом алюминия (Al₂O₃) в диапазоне 5-200, и где условия проведения гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 400-580°C, давление в диапазоне 300-5000 кПа (изб.) и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час (ОСМЧ) в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹. Металл гидрирования предпочтительно представляет собой по меньшей мере один элемент, выбираемый из 10 группы Периодической таблицы элементов, наиболее предпочтительно Pt. Цеолит предпочтительно представляет собой продукт MFI. Предпочтительно используют температуру в диапазоне 420-550°C, давление в диапазоне 600-3000 кПа (изб.) и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,2-15 ч⁻¹, а более предпочтительно температуру в диапазоне 430-530°C, давление в диапазоне 1000-2000 кПа (изб.) и объемную скорость при расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,4-10 ч⁻¹.

Одно из преимуществ выбора данного специфического катализатора гидрокрекинга в соответствии с представленным выше описанием изобретения в настоящем документе заключается в отсутствии потребности в десульфуривании подаваемого на гидрокрекинг потока.

В соответствии с этим предпочтительные условия проведения гидрокрекинга бензина, таким образом, включают температуру в диапазоне 400-580°C, давление в диапазоне 0,3-5 МПа (изб.) и объемную

скорость при расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹. Более предпочтительные условия проведения гидрокрекинга бензина включают температуру в диапазоне 420-550°C, давление в диапазоне 0,6-3 МПа (изб.) и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,2-15 ч⁻¹. В особенности предпочтительные условия проведения гидрокрекинга бензина включают температуру в диапазоне 430-530°C, давление в диапазоне 1-2 МПа (изб.) и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час в диапазоне 0,4-10 ч⁻¹.

Предпочтительно раскрытие ароматических колец и предпочтительно гидрокрекинг, кроме того, приводят к получению газа СНГ, и где упомянутый газ СНГ подвергают ароматизации для получения продукта БТК.

Способ по настоящему изобретению может включать ароматизацию, которая включает введение газа СНГ в контакт с катализатором ароматизации в условиях проведения ароматизации. Технологические условия, подходящие для использования при ароматизации, также описываемые в настоящем документе в качестве "условий проведения ароматизации", легко могут быть определены специалистами в соответствующей области техники; см. публикацию Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006) Vol. II, Chapter 10.6, p. 591-614.

В результате проведения для некоторого или всего количества газа СНГ, полученного в результате гидрокрекинга, ароматизации может быть улучшен выход по ароматическим соединениям в интегрированном способе. В дополнение к этому в результате упомянутой ароматизации получают водород, который может быть использован в качестве подаваемого потока для способов, потребляющих водород, таких как раскрытие ароматических колец и/или извлечение ароматических соединений.

Термин "ароматизация" используется в настоящем документе в его общепринятом смысле и, таким образом, может быть определен в качестве способа превращения алифатических углеводородов в ароматические углеводороды. Существует множество технологий ароматизации, описанных на предшествующем уровне техники и использующих C₃-C₈-алифатические углеводороды в качестве сырьевого материала; см., например, публикации US 4056575; US 4157356; US 4180689; Micropor. Mesopor. Mater. 21, 439; WO 2004/013095 A2 и WO 2005/08515 A1. В соответствии с этим, катализатор ароматизации может содержать цеолит, предпочтительно выбираемый из группы, состоящей из продукта ZSM-5 и цеолита L, и может, кроме того, содержать один или несколько элементов, выбираемых из группы, состоящей из Ga, Zn, Ge и Pt. В случае подаваемого потока, в основном содержащего C₃-C₅-алифатические углеводороды, предпочтительным будет кислотный цеолит. В соответствии с использованием в настоящем документе термин "кислотный цеолит" относится к цеолиту в его базовой протонной форме. В случае подаваемого потока, в основном содержащего C₆-C₈ углеводороды, предпочтительным будет неокислотный цеолит. В соответствии с использованием в настоящем документе термин "некислотный цеолит" относится к цеолиту, который был подвергнут основному обмену предпочтительно с использованием щелочного металла или щелочно-земельных металлов, таких как цезий, калий, натрий, рубидий, барий, кальций, магний и их смеси, для уменьшения кислотности. Основной обмен может иметь место во время синтеза цеолита при добавлении щелочного металла или щелочно-земельного металла в качестве компонента реакционной смеси или может иметь место для кристаллического цеолита до или после осаждения благородного металла. Цеолит подвергают основному обмену в такой степени, когда большинство или все из катионов, ассоциированных с алюминием, относятся к щелочному металлу или щелочно-земельному металлу. Одним примером молярного соотношения одновалентное основание:алюминий в цеолите после основного обмена является по меньшей мере приблизительно 0,9. Предпочтительно катализатор выбирают из группы, состоящей из продуктов HZSM-5 (где обозначение HZSM-5 описывает продукт ZSM-5 в его протонной форме), Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5 и Pt/GeHZSM-5. Условия проведения ароматизации могут включать температуру в диапазоне 400-600°C, предпочтительно 450-550°C, более предпочтительно 480-520°C, давление в диапазоне 100-1000 кПа (изб.), предпочтительно 200-500 кПа (изб.), и объемную скорость при расчете на единицу массы катализатора в час (ОСМЧ) в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹, предпочтительно 0,4-4 ч⁻¹.

Предпочтительно пиролиз, кроме того, приводит к получению газа СНГ, и где упомянутый газ СНГ, полученный в результате пиролиза, подвергают ароматизации для получения продукта БТК.

Предпочтительно только часть газа СНГ, полученного в способе по настоящему изобретению, (например, полученного при использовании одного или нескольких представителей, выбираемых из группы, состоящей из раскрытия ароматических колец, гидрокрекинга и пиролиза) подвергают ароматизации для получения продукта БТК. Часть газа СНГ, который не подвергают ароматизации, может быть подвергнута синтезу олефинов, например, в результате проведения пиролиза или предпочтительно дегидрирования.

Предпочтительно пропилен и/или бутены перед проведением ароматизации отделяют от газа СНГ, полученного в результате пиролиза.

Средства и способы для отделения пропилена и/или бутенов от смешанных C₂-C₄ углеводородных потоков хорошо известны на современном уровне техники и могут задействовать перегонку и/или экстрагирование; см. публикацию Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 6, Chapter "Butadiene", 388-390 and Vol. 13, Chapter "Ethylene", p. 512.

Предпочтительно некоторое или все количество C_2 углеводородов отделяют от газа СНГ, полученного в способе по настоящему изобретению, перед проведением ароматизации упомянутого газа СНГ.

Некоторое или все количество C_2 - C_4 парафинов может быть отправлено на рецикл на пиролиз или ароматизацию. В результате изменения доли C_2 - C_4 парафинов, которые могут быть отправлены на рецикл на пиролиз или ароматизацию, могут быть адаптированы выход по ароматическим соединениям и выход по олефинам способа по настоящему изобретению, что улучшает совокупный баланс по водороду совокупного способа.

Предпочтительно газ СНГ, полученный путем гидрокрекинга и раскрытия ароматических колец, подвергают первой ароматизации, которую оптимизируют в направлении ароматизации парафиновых углеводородов. Предпочтительно упомянутая первая ароматизация предпочтительно включает условия проведения ароматизации, включающие температуру в диапазоне 450-550°C, предпочтительно 480-520°C, давление в диапазоне 100-1000 кПа (изб.), предпочтительно 200-500 кПа (изб.), и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час (ОСМЧ) в диапазоне 0,1-7 ч⁻¹, предпочтительно 0,4-2 ч⁻¹. Предпочтительно газ СНГ, полученный в результате пиролиза, подвергают второй ароматизации, которую оптимизируют в направлении ароматизации олефиновых углеводородов. Предпочтительно упомянутая вторая ароматизация предпочтительно включает условия проведения ароматизации, включающие температуру в диапазоне 400-600°C, предпочтительно 450-550°C, более предпочтительно 480-520°C, давление в диапазоне 100-1000 кПа (изб.), предпочтительно 200-700 кПа (изб.), и объемную скорость в расчете на единицу массы катализатора в час (ОСМЧ) в диапазоне 1-20 ч⁻¹, предпочтительно 2-4 ч⁻¹.

Как было установлено, ароматический углеводородный продукт, полученный из олефиновых подаваемых потоков, может содержать меньше бензола и больше ксилолов и C_9+ ароматических соединений по сравнению с жидким продуктом, получающимся из парафиновых потоков. Подобный эффект может наблюдаться в случае увеличения технологического давления. Как это было установлено, подаваемые на ароматизацию потоки олефиновых соединений являются подходящими для использования при проведении операции при повышенном давлении по сравнению со способом ароматизации, использующим парафиновые углеводородные подаваемые потоки, что в результате приводит к получению повышенной степени превращения. В том, что касается парафинового подаваемого потока и способа низкого давления, неблагоприятное воздействие давления на селективность по отношению к ароматическим соединениям может быть скомпенсировано улучшенными селективностями по отношению к ароматическим соединениям для подаваемых на ароматизацию потоков олефиновых соединений.

Предпочтительно один или несколько представителей, выбираемых из группы, состоящей из пиролиза, гидрокрекинга и раскрытия ароматических колец и необязательно ароматизации, кроме того, приводит к получению метана, где упомянутый метан используют в качестве топливного газа для получения технологического тепла. Предпочтительно упомянутый топливный газ может быть использован для получения технологического тепла для пиролиза, гидрокрекинга, раскрытия ароматических колец и/или ароматизации.

Предпочтительно пиролиз и/или ароматизация, кроме того, приводят к получению водорода, где упомянутый водород используют при гидрокрекинге и/или раскрытии ароматических колец.

Одна репрезентативная схема технологических потоков, иллюстрирующая конкретные варианты осуществления при осуществлении способа по настоящему изобретению, описывается на фиг. 1-3. Фиг. 1-3 должны восприниматься в качестве иллюстрации изобретения и/или задействованных в нем принципов.

В одном дополнительном аспекте настоящее изобретение также относится к технологическому агрегату, подходящему для использования при осуществлении способа по изобретению. Данный технологический агрегат и способ, осуществляемый в упомянутом технологическом агрегате, в частности, представлены на фиг. 1-3.

В соответствии с этим настоящее изобретение предлагает технологический агрегат для получения продукта БТК, включающий

установку для пиролиза (2), включающую ввод подаваемого на пиролиз потока (1) и вывод пиролизного бензина (5) и вывод C_9+ углеводородов (6);

установку для раскрытия ароматических колец (8), включающую ввод C_9+ углеводородов (6) и вывод продукта БТК (12); и

установку извлечения продукта БТК (7), включающую ввод пиролизного бензина (5) и вывод продукта БТК (11).

Данный аспект по настоящему изобретению представлен на фиг. 1.

В соответствии с использованием в настоящем документе термины "ввод X" или "вывод X", где X представляет собой заданную углеводородную фракцию и т.п., относятся к вводу или выводу потока, содержащего упомянутую углеводородную фракцию и т.п. В случае вывода X, непосредственно соединенного с упомянутой ниже по ходу технологического потока нефтехимической установкой, включающей ввод X, упомянутое непосредственное соединение может включать дополнительные установки, такие как теплообменники, установки для разделения и/или очистки в целях удаления нежелательных

соединений, содержащихся в упомянутом потоке, и т.п.

В случае подачи в установку в контексте по настоящему изобретению более чем одного подаваемого потока упомянутые подаваемые потоки могут быть объединены для получения одного-единственного ввода в установку или могут формировать отдельные вводы в установку.

Установка для раскрытия ароматических колец (8) предпочтительно, кроме того, имеет вывод легкого дистиллята (9), который подают в установку для извлечения продукта БТК (7). Продукт БТК, полученный в установке для раскрытия ароматических колец (8), может быть отделен от легкого дистиллята для получения вывода продукта БТК (12). Предпочтительно продукт БТК, получаемый в установке для раскрытия ароматических колец (8), содержится в легком дистилляте (9) и отделяется от упомянутого легкого дистиллята в установке для извлечения продукта БТК (7).

Установка для пиролиза (2) предпочтительно, кроме того, имеет вывод топливного газа (3) и/или вывод газа СНГ (4). Предпочтительно установка для пиролиза (2), кроме того, имеет вывод этилена (14) и/или вывод бутадиена (15). Предпочтительно установка для пиролиза (2), кроме того, имеет вывод водорода, который подают на раскрытие ароматических колец (29), и/или вывод водорода, который подают на извлечение продукта БТК (18). Установка для раскрытия ароматических колец (8) предпочтительно, кроме того, имеет вывод топливного газа (27) и/или вывод газа СНГ (13). Установка для извлечения продукта БТК (7) предпочтительно, кроме того, включает вывод топливного газа (25) и/или вывод газа СНГ (10).

Предпочтительно технологический агрегат по настоящему изобретению, кроме того, включает установку для ароматизации (17), включающую ввод газа СНГ (4) и вывод продукта БТК, полученного в результате ароматизации (21).

Данный аспект по настоящему изобретению представлен на фиг. 2.

Газ СНГ, подаваемый в установку для ароматизации (17), предпочтительно получается при использовании установки для пиролиза (2), но также может быть получен при использовании и других установок, таких как установка для раскрытия ароматических колец (8) и/или установка для извлечения продукта БТК (7). Установка для ароматизации (17) предпочтительно, кроме того, включает вывод топливного газа (16) и/или вывод газа СНГ (22). Предпочтительно установка для ароматизации (17), кроме того, включает вывод водорода, который подают в установку для раскрытия ароматических колец (20), и/или вывод водорода, который подают в установку для извлечения продукта БТК (19).

Предпочтительно технологический агрегат по настоящему изобретению, кроме того, включает установку для второй ароматизации (23) в дополнение к установке для первой ароматизации (17), где упомянутая установка для второй ароматизации (23) включает ввод газа СНГ, полученного при использовании установки для раскрытия ароматических колец (13), и/или газа СНГ, полученного при использовании установки для извлечения продукта БТК (10), и вывод продукта БТК, полученного при использовании установки для второй ароматизации (26). Данный аспект по настоящему изобретению представлен на фиг. 3.

Установка для второй ароматизации (23) предпочтительно, кроме того, включает ввод газа СНГ, полученного при использовании установки для первой ароматизации (22). Установка для второй ароматизации (23) предпочтительно, кроме того, включает вывод топливного газа (24) и/или вывод газа СНГ (33), который предпочтительно отправляют на рецикл в упомянутую установку для второй ароматизации (23). Кроме того, установка для второй ароматизации (23) предпочтительно, кроме того, включает вывод водорода (28). Данный водород, полученный с использованием установки для второй ароматизации (23), предпочтительно подают в установку для раскрытия ароматических колец (8) через технологическую линию (31) и/или в установку для извлечения продукта БТК (7) через технологическую линию (32). Установка для первой ароматизации (17) и/или установка для второй ароматизации (23) могут, кроме того, приводить к получению C9+ углеводородов, как это проиллюстрировано посредством вывода (30). Такие C9+ углеводороды предпочтительно подают на раскрытие ароматических колец (8).

На фиг. 1-3 используют следующие далее ссылочные позиции:

- 1 - подаваемый на пиролиз поток,
- 2 - установка для пиролиза.
- 3 - топливный газ, полученный в результате пиролиза,
- 4 - газ СНГ, полученный в результате пиролиза,
- 5 - пиролизный бензин,
- 6 - C9+ углеводороды, полученные в результате пиролиза,
- 7 - установка для извлечения продукта БТК,
- 8 - установка для раскрытия ароматических колец,
- 9 - легкий дистиллят, полученный в результате раскрытия ароматических колец,
- 10 - газ СНГ, полученный в результате извлечения продукта БТК,
- 11 - продукт БТК, полученный в результате извлечения продукта БТК,
- 12 - продукт БТК, полученный в результате раскрытия ароматических колец,
- 13 - газ СНГ, полученный в результате раскрытия ароматических колец,
- 14 - этилен, полученный в результате пиролиза,

- 15 - бутадиен,
- 16 - топливный газ, полученный в результате (первой) ароматизации,
- 17 - установка для (первой) ароматизации,
- 18 - водород, полученный в результате пиролиза, который подают на извлечение продукта БТК,
- 19 - водород, полученный в результате (первой) ароматизации, который подают на извлечение продукта БТК,
- 20 - водород, полученный в результате (первой) ароматизации, который подают на раскрытие ароматических колец,
- 21 - продукт БТК, полученный в результате (первой) ароматизации,
- 22 - газ СНГ, полученный в результате первой ароматизации,
- 23 - установка для второй ароматизации,
- 24 - топливный газ, полученный в результате второй ароматизации,
- 25 - топливный газ, полученный в результате извлечения продукта БТК,
- 26 - продукт БТК, полученный в результате второй ароматизации,
- 27 - топливный газ, полученный в результате раскрытия ароматических колец,
- 28 - водород, полученный в результате второй ароматизации,
- 29 - водород, полученный в результате пиролиза, который подают на раскрытие ароматических колец,
- 30 - C9+ углеводороды, полученные в результате (первой) ароматизации,
- 31 - водород, полученный в результате второй ароматизации, который подают на раскрытие ароматических колец,
- 32 - водород, полученный в результате второй ароматизации, который подают на извлечение продукта БТК,
- 33 - газ СНГ, полученный в результате второй ароматизации.

Необходимо отметить, что изобретение относится ко всем возможным комбинациям из признаков, описанных в настоящем документе, в частности признаков, перечисленных в формуле изобретения.

Кроме того, необходимо отметить, что термин "включающий" не исключает присутствия других элементов. Однако также необходимо понимать, что раскрытие, относящееся к продукту, включающему определенные компоненты, также раскрывает и продукт, состоящий из данных компонентов. Аналогичным образом, также необходимо понимать, что раскрытие, относящееся к способу, включающему определенные стадии, также раскрывает и способ, состоящий из данных стадий.

Далее настоящее изобретение будет более полным образом описано с использованием следующих далее неограничивающих примеров.

Пример 1 (сравнительный).

Экспериментальные данные, представленные в настоящем документе, получали с использованием моделирования технологической схемы в Aspen Plus. Активно принимали в расчет кинетику парового крекинга (программное обеспечение для вычислений по ассортименту продуктов установки для парового крекинга). Использовали следующие далее условия в печах установки для парового крекинга: этановые и пропановые печи: ТВЗ (температура на выходе из змеевика) = 845°C и соотношение между водяным паром и маслом = 0,37, С4 печи и жидкостные печи: температура на выходе из змеевика = 820°C и соотношение между водяным паром и маслом = 0,37.

Для секции извлечения ароматических соединений использовали реакционную схему, в которой алкилбензолы преобразуют в продукт БТК и газ СНГ, нафтеносоединения дегидрируют для получения моноароматических соединений, а парафиновые соединения превращают в газ СНГ.

В примере 1 легкий прямогонный лигроин отправляют в установку для парового крекинга, функционирующую в вышеупомянутых условиях, а пиролизный бензин, полученный при использовании данной установки, дополнительно обрабатывают в секции извлечения ароматических соединений. Результаты представлены в таблице, приведенной ниже в настоящем документе.

Получаемые продукты подразделяют на продукты нефтехимического синтеза (олефины и продукт БТКЭ, что представляет собой акроним для продукта БТК + этилбензол) и другие продукты (водород, метан и тяжелые фракции, содержащие С9 и более тяжелые ароматические соединения). Водород, образованный при использовании установки для парового крекинга (установки для получения водорода), затем может быть использован в узлах, потребляющих водород (установке для обработки пиробензина).

Для примера 1 выход по продукту БТКЭ составляет 12 мас.% от совокупного подаваемого потока.

Пример 2.

Пример 2 является идентичным примеру 1 за исключением нижеследующего.

С9+ фракция, полученная при использовании установки для парового крекинга, подвергают раскрытию ароматических колец, что осуществляется в технологических условиях, сконфигурированных для сохранения 1 ароматического кольца. Отходящий продукт из установки для раскрытия ароматических колец, кроме того, подвергают обработке в установке способа ГКБ для получения продукта БТК (продукт) и газа СНГ (сопродукт). Результаты представлены в таблице, приведенной ниже в настоящем документе.

Для примера 2 выход по продукту БТКЭ составляет 13,5 мас.% от совокупного подаваемого потока.
Пример 3.

Пример 3 является идентичным примеру 2 за исключением нижеследующего.

Поток среднего дистиллята, полученный изначально из аравийской легкой сырой нефти, используют в качестве исходного сырья установки для парового крекинга. Использование более тяжелого и более ароматического исходного сырья (26% ароматических соединений по сравнению с 5%, что обнаруживается для легкого прямогонного лигроина) приводит к увеличению степени получения продукта БТКЭ за счет большего потребления водорода: в то время как в примере 2 образование и потребление водорода были сбалансированы, в примере 3 имеет место недостаток в 2,2 мас.% от совокупного подаваемого потока. Выходы по продуктам на границах установки представлены в таблице, приведенной ниже в настоящем документе.

Для примера 3 выход по продукту БТКЭ составляет 24,4 мас.% от совокупного подаваемого потока.
Пример 4.

Пример 4 является идентичным примеру 2 за исключением нижеследующего.

В способе ароматизации подвергают обработке С3 и С4 углеводороды (за исключением бутадиена), полученные при использовании установки для парового крекинга, установки для извлечения ароматических соединений и установки для раскрытия ароматических колец. Различные структуры выходов вследствие вариаций состава исходного сырья (например, уровня содержания олефиновых соединений) получали из литературы и использовали в модели для определения ассортимента продуктов на границах установки (см. таблицу). Получали заметное увеличение выхода по продукту БТКЭ при одновременном увеличении степени получения водорода. В целом, имеет место прирост количества водорода в 1 мас.% от совокупного подаваемого потока.

Для примера 4 выход по продукту БТКЭ составляет 31,3 мас.% от совокупного подаваемого потока.
Пример 5.

Пример 5 является идентичным примеру 4 за исключением нижеследующего.

Поток среднего дистиллята, полученный изначально из аравийской легкой сырой нефти, используют в качестве исходного сырья для установки для парового крекинга. Данное исходное сырье является тем же самым, что и использованное в примере 3. В целом, имеет место недостаток количества водорода в 1,4 мас.% от совокупного подаваемого потока.

Для примера 5 выход по продукту БТКЭ составляет 39,0 мас.% от совокупного подаваемого потока.

Ассортименты продуктов на границах установки

| Продукты | Пример 1 | Пример 2 | Пример 3 | Пример 4 | Пример 5 |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | % мас. от подаваемого потока | % мас. от подаваемого потока | % мас. от подаваемого потока | % мас. от подаваемого потока | % мас. от подаваемого потока |
| H ₂ * | 1,1% | 1,1% | 0,9% | 2,1% | 1,8% |
| СН ₄ | 15,6% | 15,6% | 12,2% | 19,4% | 27,7% |
| Этилен | 30,3% | 30,3% | 27,7% | 30,3% | 0,0% |
| Этан | 3,8% | 4,2% | 3,9% | 8,0% | 7,3% |
| Пропилен | 17,9% | 17,9% | 13,8% | 0,1% | 0,1% |
| Пропан | 5,5% | 6,7% | 7,5% | 1,6% | 1,8% |
| 1-бутен | 1,7% | 1,7% | 1,5% | 0,0% | 0,0% |
| Изобутен | 3,4% | 3,4% | 1,6% | 0,0% | 0,0% |
| Бутадиен | 4,8% | 4,8% | 4,7% | 4,8% | 4,7% |
| н-бутан | 0,3% | 0,7% | 1,7% | 0,0% | 0,0% |
| Изобутан | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| Газы | 84,5% | 86,5% | 75,6% | 66,4% | 59,1% |
| Бензол | 8,7% | 9,0% | 10,7% | 13,4% | 14,4% |
| Толуол | 2,8% | 3,4% | 7,8% | 12,1% | 14,9% |
| Ксилолы | 0,4% | 0,9% | 4,8% | 3,3% | 6,6% |
| ЭБ | 0,1% | 0,2% | 1,2% | 2,6% | 3,0% |
| БТКЭ | 12,0% | 13,5% | 24,4% | 31,3% | 39,0% |
| С ₉ ароматические соединения | 3,5% | 0,0% | 0,0% | 2,3% | 1,9% |

* Количество водорода, продемонстрированные в таблице, представляют собой водород, полученный в системе и из ассортимента продуктов вне границ установки. Результат по совокупному балансу по водороду может быть найден в каждом примере.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения смеси бензола, толуола и ксилолов (БТК), включающий стадии, на которых проводят пиролиз подаваемого на пиролиз потока, содержащего углеводороды, для получения пи-

ролизного бензина и C9+ углеводородов;

проводят раскрытие ароматических колец для указанных C9+ углеводородов в присутствии водорода и катализатора для получения легкого дистиллята, содержащего БТК;

пиролизный бензин подвергают гидрообработке таким образом, чтобы гидрировать двойные связи углерод-углерод олефинов и диолефинов в этом потоке, с получением подвергнутого гидрообработке пиролизного бензина;

по меньшей мере часть БТК извлекают из подвергнутого гидрообработке пиролизного бензина посредством экстракции с получением БТК,

где пиролиз дополнительно приводит к получению сжиженного нефтяного газа (СНГ), и в котором упомянутый СНГ, полученный в результате пиролиза, подвергают ароматизации для получения БТК.

2. Способ по п.1, в котором условия реакции на стадии контактирования включают температуру в диапазоне 200-600°C и давление в диапазоне от 3 до 35 МПа.

3. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме металла или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

4. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd.

5. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает цеолит.

6. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Rh.

7. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме металла, нанесенного на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

8. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме сульфида металла, нанесенного на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

9. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме металла или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия.

10. Способ по п.1, в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию, нанесенные на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

11. Способ по п.1, в котором условия реакции на стадии раскрытия ароматических колец включают температуру в диапазоне 200-600°C и давление в диапазоне от 3 до 35 МПа, и в котором на стадии раскрытия ароматических колец используют катализатор, который включает Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме металла или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

12. Способ по п.11, в котором катализатор на стадии раскрытия ароматических колец включает Pd.

13. Способ по п.11, в котором катализатор на стадии раскрытия ароматических колец включает цеолит.

14. Способ получения смеси бензола, толуола и ксилолов (БТК), включающий стадии, на которых проводят пиролиз подаваемого на пиролиз потока, содержащего углеводороды, для получения пиролизного бензина и C9+ углеводородов;

C9+ углеводороды вводят в контакт с водородом в присутствии катализатора раскрытия ароматических колец в условиях, подходящих для получения легкого дистиллята, содержащего БТК;

пиролизный бензин подвергают гидрообработке с получением подвергнутого гидрообработке пиролизного бензина;

по меньшей мере часть БТК извлекают из подвергнутого гидрообработке пиролизного бензина посредством экстракции с получением БТК,

где подаваемые на пиролиз потоки состоят, по существу, по меньшей мере из одного представителя, выбранного из группы состоящей из лигроина, газоконденсата, керосина, газойлей, (гидро)восков и сырой нефти.

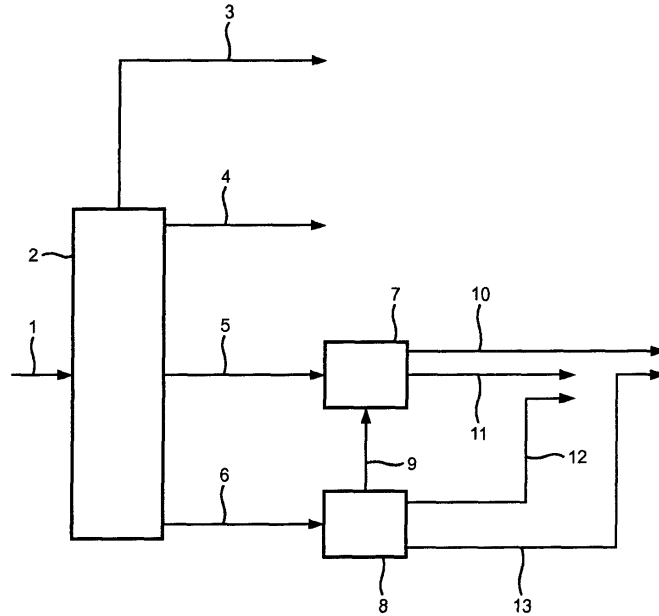
15. Способ по п.14, в котором условия реакции на стадии раскрытия ароматических колец включают температуру в диапазоне 200-600°C и давление в диапазоне от 3 до 35 МПа.

16. Способ по п.14, в котором катализатор на стадии раскрытия ароматических колец включает Pd,

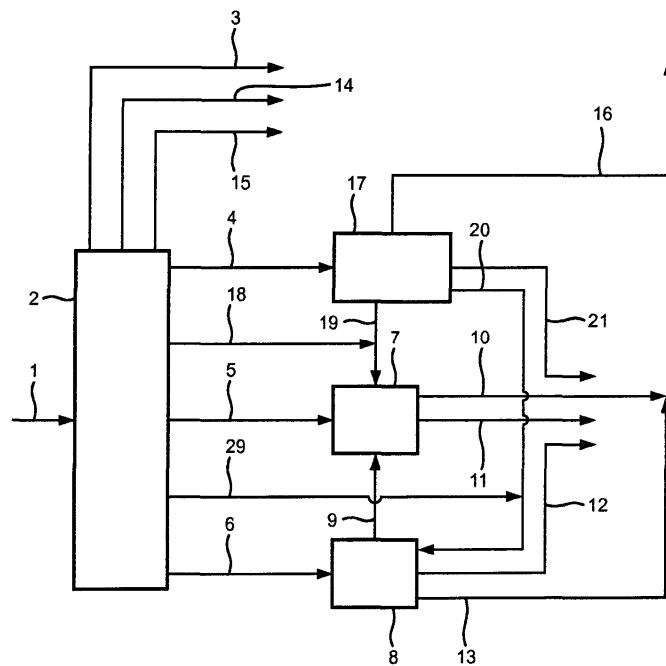
Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или их комбинацию в форме металла или форме сульфида металла, нанесенных на носитель в виде кислотного твердого вещества, включающего оксид алюминия, диоксид кремния, оксид алюминия-диоксид кремния или цеолиты.

17. Способ по п.16, в котором катализатор на стадии раскрытия ароматических колец включает Pd.

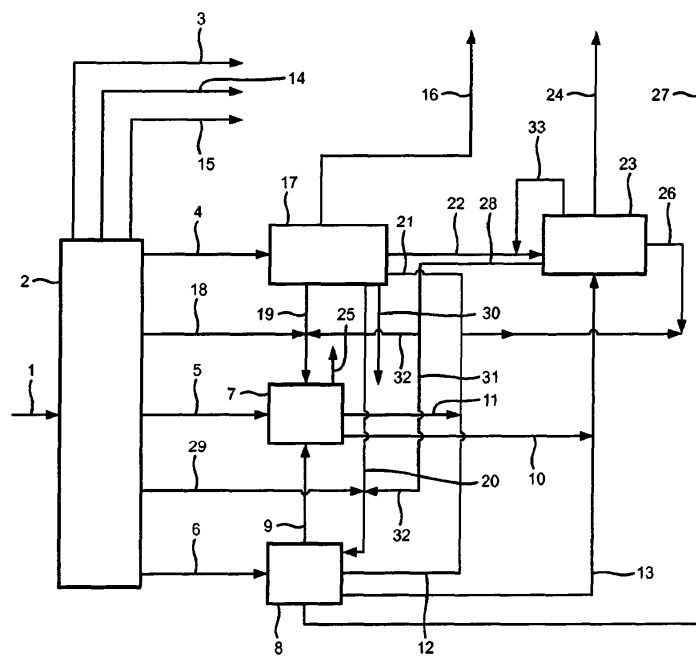
18. Способ по п.14, в котором катализатор на стадии раскрытия ароматических колец включает цеолит.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2