

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040694**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.07.18**

(51) Int. Cl. **C10G 69/00** (2006.01)  
**C10G 69/14** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201891551**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.01.27**

---

(54) **СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ**

---

(31) **16154556.1**

(56) **WO-A1-2015000841**

(32) **2016.02.05**

**US-A-3702292**

(33) **EP**

**US-A-3839484**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2017/051750**

(87) **WO 2017/133975 2017.08.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИС**

**Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Вард Эндрю Марк, Опринс Арно**

**Йоханнес Мария, Схарлаккенс**

**Эгидиус Якоба Мария, Веласко**

**Пелаэс Рауль (NL)**

(74) Представитель:

**Гизатуллина Е.М., Глухарёва А.О.,**

**Строкова О.В., Угрюмов В.М. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к интегрированному способу превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предусматривающему дистилляцию сырой нефти, гидрокрекинг и паровой крекинг; согласно данному способу сырую нефть подвергают дистилляции сырой нефти с получением газовой фракции, лигроина, керосина, газойля и кубовых остатков; кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков с получением сжиженного нефтяного газа (СНГ), легкого дистиллята и среднего дистиллята; по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска; и по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска, подвергают паровому крекингу. Кроме того, изобретение относится к технологической установке для осуществления способа согласно изобретению. Способ и технологическая установка согласно изобретению обеспечивают превращение сырой нефти в нефтехимические продукты с улучшенной эффективностью по углероду при сохранении высокого выхода этилена и благоприятного соотношения этилена и пропилена.

---

**B1**

**040694**

**040694**

**B1**

Изобретение относится к интегрированному способу превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предусматривающему дистилляцию сырой нефти, гидрокрекинг и паровой крекинг; согласно данному способу сырую нефть подвергают дистилляции сырой нефти с получением газовой фракции, лигроина, керосина, газойля и кубовых остатков; кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков с получением сжиженного нефтяного газа (СНГ), легкого дистиллята и среднего дистиллята; по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска; и по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска, подвергают паровому крекингу. Кроме того, настоящее изобретение относится к технологической установке для осуществления способа согласно настоящему изобретению. Способ и технологическая установка согласно настоящему изобретению обеспечивают превращение сырой нефти в нефтехимические продукты с улучшенной эффективностью по углероду при сохранении высокого выхода этилена и благоприятного соотношения этилена и пропилена.

Ранее были описаны способы превращения сырой нефти в нефтехимические продукты. Например, в документе WO 2015/000848 A1 раскрыт интегрированный способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предусматривающий дистилляцию сырой нефти, гидрокрекинг и синтез олефинов; согласно данному способу исходный материал для установки гидрокрекинга подвергают гидрокрекингу с получением СНГ и смеси бензола, толуола и ксилолов (ВТХ) и подвергают полученный таким способом СНГ синтезу олефинов. Кроме того, в документе WO 2015/000848 A1 раскрыта технологическая установка для превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, содержащая блок дистилляции сырой нефти, содержащий впуск для сырой нефти и по меньшей мере один выпуск для одного или нескольких продуктов из лигроина, керосина и газойля; установку гидрокрекинга, содержащую впуск исходного материала для установки гидрокрекинга, выпуск для СНГ и выпуск для ВТХ; и блок для синтеза олефинов, содержащий впуск для СНГ, полученного посредством интегрированной нефтехимической технологической установки, и выпуск для олефинов. Исходный материал для установки гидрокрекинга, используемой в данном способе, и технологической установки согласно настоящему изобретению содержит один или несколько продуктов из лигроина, керосина и газойля, полученных посредством дистилляции сырой нефти согласно данному способу; и произведенный на установке переработки нефти легкий дистиллят и/или произведенный на установке переработки нефти средний дистиллят, полученные согласно данному способу. Способ согласно WO 2015/000848 A1 отличается тем, что сырую нефть подвергают гидрокрекингу с получением СНГ, который подвергают синтезу олефинов, предпочтительно посредством пиролиза этана, дегидрирования пропана и дегидрирования бутана. В документе WO 2015/000848 A1 не раскрыто конкретно, что паровому крекингу подвергают по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска.

Задача настоящего изобретения заключалась в том, чтобы предложить улучшенный способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предпочтительно С2-С4-олефины и ВТХ, в котором сочетаются высокая эффективность по углероду, высокий выход этилена и благоприятное молярное соотношение этилена и пропилена, составляющее более чем 1. Следующая задача настоящего изобретения заключалась в том, чтобы предложить улучшенный способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, имеющий высокий эффективность по углероду в сочетании с улучшенным выходом бутадиена. Следующая задача настоящего изобретения заключалась в том, чтобы предложить улучшенный способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, имеющий высокую эффективность по углероду в сочетании с улучшенным выходом бензола.

Решение описанной выше проблемы достигается посредством предложения вариантов осуществления, которые раскрыты ниже в настоящем документе и охарактеризованы в формуле изобретения.

Согласно одному аспекту настоящее изобретение относится к интегрированному способу превращения сырой нефти в нефтехимические продукты. Данный способ также представлен на фигуре, который подробно описан ниже в настоящем документе.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предусматривающий дистилляцию сырой нефти, гидрокрекинг и паровой крекинг; согласно данному способу:

(а) сырую нефть подвергают дистилляции сырой нефти с получением газовой фракции, содержащей сжиженный нефтяной газ (СНГ), лигроина, керосина, газойля и кубовых остатков, где температура границы отделения кубовых остатков составляет 350°C;

(b) осуществляют паровой крекинг газовой фракции, содержащей сжиженный нефтяной газ (СНГ), фракций керосина и газойля, полученных на стадии атмосферной дистилляции;

(с) кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков в установке гидрокрекинга кубовых остатков с получением СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята;

(d) средний дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков в установке гидрокрекинга, направляют в установку гидрокрекинга среднего дистиллята, для получения СНГ, легкого дистиллята и гидровоска;

(e) подвергают лигроин, легкий дистиллят и гидровоск паровому крекингу;

(f) направляют керосин и газойль в установку гидрокрекинга среднего дистиллята с получением легкого дистиллята, который сохраняет углеводороды с одним ароматическим кольцом; и

(h) подвергают весь сжиженный нефтяной газ (СНГ) в газовую фракцию паровому крекингу для получения С2-С4 олефинов и смеси бензола, толуола и ксилолов (ВТХ).

В контексте настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что могут быть получены в весьма благоприятном сочетании высокая эффективность по углероду и относительно высокий выход ценных нефтехимических продуктов. В документе WO 2015/000848 A1 раскрыты способы, имеющие улучшенную эффективность по углероду, но указанные способы также отличаются тем, что уменьшается выход этилена, и/или что молярное соотношение этилена и пропилена принимает менее желательное значение, например, молярное соотношение этилена и пропилена составляет менее чем 1, и/или что уменьшается выход бутадиена, и/или что уменьшается выход бензола.

В документах предшествующего уровня техники раскрыты способы получения нефтехимических продуктов из конкретных углеводородных исходных материалов, таких как конкретные фракции сырой нефти и/или произведенные на установке переработки нефти дистилляты. В документе WO 2015/000841 A1, например, раскрыт способ облагораживания тяжелых кубовых остатков нефтепереработки до нефтехимических продуктов, предусматривающий стадии, на которых: (a) разделяют углеводородный исходный материал в дистилляционном блоке на верхний поток и нижний поток; (b) вводят вышеупомянутый нижний поток в зону реакции гидрокрекинга; (c) разделяют продукты реакции, которые образуются в вышеупомянутой зоне реакции на стадии (b), на поток, обогащенный моноароматическими соединениями, и поток, обогащенный полиароматическими соединениями; (d) вводят вышеупомянутый поток, обогащенный моноароматическими соединениями, в блок установки гидрокрекинга бензина; (e) вводят вышеупомянутый поток, обогащенный полиароматическими соединениями, в зону реакции размыкания цикла. В документе WO 2015/000841 A1 не раскрыт способ, согласно которому один или несколько продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением, помимо прочих продуктов, гидровоска, а также не раскрыто, что вышеупомянутый гидровоск может быть подвергнут паровому крекингу. В документе WO 2015/000841 A1 также не раскрыт способ, согласно которому легкий дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, подвергают паровому крекингу. В документе WO 2015/000841 A1 просто описано, что легкая фракция, образующаяся в зоне реакции размыкания цикла, которая подробно описана в указанном документе и представляющая собой СНГ, может быть подвергнута паровому крекингу. Тяжелую фракцию продуктов реакции, образующихся в зоне реакции размыкания цикла, которая определена в документе WO 2015/000841 A1, и представляющую собой содержащий ароматические соединения бензин, который имеет температуру кипения в диапазоне легких дистиллятов, вводят в установку гидрокрекинга бензина, а не в установку парового крекинга.

В документе US 3702292 раскрыта интегрированная система переработки сырой нефти для получения топлива и химических продуктов, содержащая установку дистилляции сырой нефти, установку гидрокрекинга, установку замедленного коксования, установку риформинга, установку изготовления этилена и пропилен, содержащую блок пиролизического парового крекинга и блок разделения продуктов пиролиза, установку каталитического крекинга, установку извлечения ароматических продуктов, установку извлечения бутадиена и установку алкилирования, образующие взаимосвязанную систему, которая обеспечивает превращение сырой нефти в нефтехимические продукты, составляющие приблизительно 50%, и превращение сырой нефти в топливные продукты, составляющие приблизительно 50%. В документе US 3702292 не раскрыт способ, согласно которому средний дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята. В документе US 3702292 также не раскрыт способ, согласно которому гидрокрекинг среднего дистиллята производит гидровоск, который может быть подвергнут паровому крекингу.

В документе US 3839484 раскрыт способ получения ненасыщенных углеводородов посредством пиролиза лигроинов пиролизной печи, предусматривающий гидрокрекинг вышеупомянутых лигроинов с образованием смеси парафинов и изопарафинов, причем вышеупомянутая смесь состоит в основном из углеводородов, содержащих от 1 до приблизительно 7 атомов углерода в расчете на молекулу, и пиролиз полученной в результате смеси парафинов и изопарафинов в вышеупомянутой пиролизной печи. В документе US 3839484 не раскрыт способ, согласно которому кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков с получением СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята. В документе US 3839484 не раскрыт способ, согласно которому по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученный посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска. В документе US 3839484 также не раскрыто, как гидровоск подвергают паро-

вому крекингу.

Термин "сырая нефть", который использован в настоящем документе, означает нефть, добываемую из геологических пластов в ее непереработанной форме. Термин "сырая нефть" следует также понимать как означающий нефть, которая была подвергнута разделению воды и нефти, и/или разделению газа и нефти, и/или деминерализации, и/или стабилизации. В качестве исходного материала для способа согласно настоящему изобретению является подходящей любая сырая нефть, в том числе аравийская тяжелая нефть, аравийская легкая нефть, другие сорта сырой нефти из региона Персидского залива, нефть марки Brent, североморские сорта сырой нефти, сорта сырой нефти из Северной и Западной Африки, индонезийские и китайские сорта сырой нефти и их смеси, а также сланцевая нефть, битуминозные пески, газовые конденсаты и нефти на биологической основе. Сырая нефть, используемая в качестве исходного материала в способе согласно настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой традиционную нефть, имеющую плотность, составляющую более чем 20° по шкале Американского института нефти (API), которую измеряют согласно стандарту ASTM D287. Сырая нефть, используемая в способе согласно настоящему изобретению, предпочтительнее представляет собой легкую сырую нефть, у которой плотность составляет более чем 30°API. Сырая нефть, используемая в способе согласно настоящему изобретению, наиболее предпочтительнее представляет собой аравийскую легкую сырую нефть. Аравийская легкая сырую нефть, как правило, имеет плотность от 32 до 36°API и содержание серы от 1,5 до 4,5 мас. %.

Термин "нефтехимические продукты" или "продукты нефтехимического производства", который использован в настоящем документе, относится к химическим продуктам, произведенным из сырой нефти, которые не используют в качестве топлива. Нефтехимические продукты включают в себя олефины и ароматические соединения, которые используют в качестве основного исходного материала для получения химических продуктов и полимеры. Имеющие высокую стоимость нефтехимические продукты включают в себя олефины и ароматические соединения. Типичные имеющие высокую стоимость олефины включают в себя, но не ограничены ими, этилен, пропилен, бутadiен, бутилен-1, изобутилен, изопрен, циклопентадиен и стирол. Типичные имеющие высокую стоимость ароматические соединения включают в себя, но не ограничены ими, бензол, толуол, ксилол и этилбензол.

Термин "топливо", который использован в настоящем документе, относится к произведенным из сырой нефти продуктам, используемым в качестве энергоносителя. В отличие от нефтехимических продуктов, которые представляют собой совокупность четко определенных соединений, топливо обычно представляет собой сложные смеси различных углеводородных соединений. Топливо, которое обычно производят нефтеперерабатывающие заводы, включает в себя, но не ограничено ими, бензин, реактивное топливо, дизельное топливо, мазут и нефтяной кокс.

Термины "газы, полученные посредством блока дистилляции сырой нефти" или "газовая фракция", которые использованы в настоящем документе, означают фракцию, полученную в процессе дистилляции сырой нефти, которая является газообразной при комнатных температурах. Соответственно, "газовая фракция", полученная посредством дистилляции сырой нефти, содержит C1-C4-углеводороды и может дополнительно содержать примеси, такие как сероводород и диоксид углерода. В настоящем описании другие нефтяные фракции, получаемые посредством дистилляции сырой нефти, называются терминами "лигроин", "керосин", "газойль" и "кубовые остатки". Термины "лигроин", "керосин", "газойль" и "кубовые остатки", которые использованы в настоящем документе, имеют соответствующие значения, общепринятые 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 данном отношении следует отметить, что может существовать перекрытие между различными фракциями, получаемыми посредством дистилляции сырой нефти, вследствие сложности смеси углеводородных соединений, содержащихся в сырой нефти, и технических ограничений процесса дистилляции сырой нефти. Термин "лигроин", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температура кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 20 до 200°C и предпочтительнее приблизительно от 30 до 190°C.

Легкий лигроин представляет собой фракцию, имеющую температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 20 до 100°C и предпочтительнее приблизительно от 30 до 90°C. Тяжелый лигроин имеет температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 80 до 200°C и предпочтительнее приблизительно от 90 до 190°C. Термин "керосин", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно от 180 до 270°C и предпочтительнее приблизительно от 190 до 260°C. Термин "газойль", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно от 250 до 360°C и предпочтительнее приблизительно от 260 до 350°C. Термин "кубовые остатки", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температуру кипения, составляющую

предпочтительно более чем приблизительно 340°C и предпочтительнее более чем приблизительно 350°C.

При использовании в настоящем документе термин "установка переработки нефти" относится к секции комплекса нефтехимического завода для химического превращения сырой нефти в нефтехимические продукты и топливо. В данном отношении следует отметить, что блок синтеза олефинов, такой как установка парового крекинга, также рассматривают как представляющий собой "установку переработки нефти". В настоящем описании, различные углеводородные потоки, полученные посредством установок переработки нефти или полученные в операциях установок переработки, называются следующим образом: произведенные на установке переработки нефти газы, произведенный на установке переработки нефти легкий дистиллят, произведенный на установке переработки нефти средний дистиллят и произведенный на установке переработки нефти тяжелый дистиллят. Соответственно, произведенный на установке переработки нефти дистиллят получен в результате химического превращения, за которым следует разделение, например, посредством дистилляции или посредством экстракции, и в этом заключается отличие от фракции сырой нефти. Термин "произведенные на установке переработки нефти газы" относится к фракции продуктов, полученных на установке переработки нефти, которая является газообразной при комнатных температурах. Соответственно, поток произведенных на установке переработки нефти газов может содержать газообразные соединения, такие как СНГ и метан. Другие компоненты, содержащиеся в потоке произведенных на установке переработки нефти газов, могут представлять собой водород и сероводород. Термины "легкий дистиллят", "средний дистиллят" и "тяжелый дистиллят", которые использованы в настоящем документе, имеют соответствующие значения, общепринятые в области процессов нефтепереработки; см. цитированный выше документ Speight J.G. (2005). В данном отношении следует отметить, что может существовать перекрытие между различными фракциями, получаемыми посредством дистилляции сырой нефти, вследствие сложности смеси углеводородных соединений, содержащихся в потоке продуктов, полученных посредством операций установки переработки нефти, и технических ограничений процесса дистилляции, используемого для разделения различных фракций. Произведенный на установке нефтепереработки легкий дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе переработки нефти и имеющий температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 20 до 200°C и предпочтительнее приблизительно от 30 до 190°C. "Легкий дистиллят" часто является относительно обогащенным ароматическими углеводородами, имеющими одно ароматическое кольцо.

Произведенный на установке нефтепереработки средний дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, получаемый в процессе переработки нефти и имеющий температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 180 до 360°C и предпочтительнее приблизительно от 190 до 350°C. "Средний дистиллят" является относительно обогащенным ароматическими углеводородами, имеющими два ароматических кольца. Произведенный на установке нефтепереработки тяжелый дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе переработки нефти и имеющий температуру кипения, составляющую предпочтительно более чем приблизительно 340°C и предпочтительнее более чем приблизительно 350°C. "Тяжелый дистиллят" является относительно обогащенным углеводородами, имеющими конденсированные ароматические кольца.

Термин "алкан" или "алканы", используемый в настоящем документе и имеющий свое принятое значение, соответственно, описывает ациклические разветвленные или неразветвленные углеводороды, имеющие общую формулу  $C_nH_{2n+2}$  и, таким образом, 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 нафтены (циклоалканы).

Термин "ароматические углеводороды" или "ароматические соединения" очень хорошо известен в технике. Соответственно, термин "ароматический углеводород" относится к циклически сопряженному углеводороду, имеющему значительно более высокую устойчивость (вследствие делокализации), чем гипотетическая локализованная структура (например, структура Кекуле). Наиболее распространенный способ определения ароматичности данного углеводорода представляет собой наблюдение диатропности в спектре ЯМР  $^1H$ , например присутствие химических сдвигов протонов бензольного кольца в диапазоне от 7,2 до 7,3 м.д.

Термины "нафтеносодержащие углеводороды" или "нафтены" или "циклоалканы", используемые в настоящем документе, имеют свое принятое значение и, соответственно, описывают насыщенные циклические углеводороды.

Термин "олефин", используемый в настоящем документе, имеет свое принятое значение. Соответственно, термин "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", который использован в настоящем документе, означает общепринятое сокращение термина "сжиженный нефтяной газ". СНГ обычно состоит из смеси C2-C4-углеводородов, т.е. смеси C2-,

C3- и C4-углеводородов.

Один из нефтехимических продуктов, получаемых способом согласно настоящему изобретению, представляет собой ВТХ. Термин "ВТХ", который использован в настоящем документе, относится к смеси бензола, толуола и ксилолов. Предпочтительно продукт, получаемый способом согласно настоящему изобретению, дополнительно содержит подходящие для использования ароматические углеводороды, такие как этилбензол. Соответственно, настоящее изобретение предпочтительно предлагает способ получения смеси бензола, толуола, ксилолов и этилбензола ("ВТХЕ"). Полученный продукт может представлять собой физическую смесь различных ароматических углеводородов, или он может быть непосредственно подвергнут дополнительному разделению, например, путем дистилляции, с получением различных потоков очищенных продуктов. Такие потоки очищенных продуктов могут включать в себя поток бензольного продукта, поток толуольного продукта, поток ксилольного продукта и/или поток этилбензольного продукта.

При использовании в настоящем документе термин "C#-углеводороды", где "#" представляет собой положительное целое число, предназначен для описания всех углеводородов, имеющих # атомов углерода. Кроме того, термин "C#+ углеводороды" предназначен для описания всех углеводородов, молекулы которых содержат # или более атомов углерода. Соответственно, термин "C5+-углеводороды" предназначен для описания смеси углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Термин "C5+-алканы", соответственно, относится к алканам, имеющим 5 или более атомов углерода.

Способ согласно настоящему изобретению включает в себя дистилляцию сырой нефти, что предусматривает разделение различных фракций сырой нефти на основе различных температур кипения. При использовании в настоящем документе термин "блок дистилляции сырой нефти" или "блок дистилляции сырья" относится к фракционирующей колонне или к сочетанию более чем одной фракционирующей колонны, которую используют для разделения сырой нефти на фракции посредством фракционной дистилляции; см. цитированный выше документ Alfke et al. (2007). Предпочтительно сырую нефть перерабатывают в блоке дистилляции при атмосферном давлении для отделения газойля и более легких фракций от имеющих более высокую температуру кипения компонентов (кубовые остатки от дистилляции при атмосферном давлении или "кубовые остатки"). Согласно настоящему изобретению не имеет решающего значения направление кубовых остатков в блок вакуумной дистилляции для дальнейшего фракционирования кубовых остатков, и является возможной переработка кубовых остатков в форме одной фракции. В случае использования относительно тяжелой сырой нефти в качестве исходного вещества или в случае гидрокрекинга кубовых остатков в форме суспензии может иметь преимущество дополнительное фракционирование кубовых остатков с использованием блока вакуумной дистилляции для дальнейшего разделения кубовых остатков на фракцию вакуумного газойля и фракцию вакуумных кубовых остатков. В случае использования вакуумной дистилляции фракция вакуумного газойля и фракция вакуумных кубовых остатков могут быть подвергнуты отдельной переработке на последующих установках переработки нефти. Например, фракция вакуумных кубовых остатков может быть индивидуально подвергнута деасфальтизации растворителем перед дальнейшей переработкой. Термин "вакуумный газойль", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температуру кипения в диапазоне, составляющем предпочтительно приблизительно от 340 до 560°C и предпочтительнее приблизительно от 350 до 550°C. Термин "кубовые остатки от вакуумной дистилляции", который использован в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, получаемой посредством дистилляции сырой нефти и имеющей температуру кипения, составляющую предпочтительно более чем приблизительно 540°C и предпочтительнее более чем приблизительно 550°C.

При использовании в документе термин "блок установки гидрокрекинга" или "установка гидрокрекинга" относится к установке переработки нефти, в которой осуществляют процесс гидрокрекинга, т. е. процесс каталитического крекинга, которому содействует присутствие повышенного парциального давления водорода; см., например, цитированный выше документ Alfke et al. (2007). Продукты данного процесса представляют собой насыщенные углеводороды, нафтеновые углеводороды (циклоалканы) и, в зависимости от условий реакции, таких как температура, давление, объемная скорость и активность катализатора, ароматические углеводороды, включая ВТХ. Технологические условия, используемые для процесса гидрокрекинга, обычно включают в себя температуру от 200 до 600°C, повышенное давление от 0,2 до 20 МПа и объемную скорость от 0,1 до 10 ч<sup>-1</sup>. Реакции гидрокрекинга протекают по бифункциональному механизму, для которого требуется кислотная функция, обеспечивающая крекинг и изомеризацию и осуществляющая разрыв и/или перегруппировку углерод-углеродных связей, которые содержатся в углеводородных соединениях, присутствующих в исходном материале, и функция гидрирования. Многочисленные катализаторы, используемые для процесса гидрокрекинга, получают посредством сочетания разнообразных переходных металлов или сульфидов металлов с твердым носителем, таким как оксид алюминия, диоксид кремния, двойной оксид алюминия и кремния, оксид магния и цеолиты.

Согласно способу настоящего изобретения, соответственно, по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с полу-

чением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска. Предпочтительно согласно способу настоящего изобретения по меньшей мере часть среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, керосина и газойля подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска. "Блок гидрокрекинга среднего дистиллята" означает установку переработки нефти, в которой осуществляют конкретный процесс гидрокрекинга, который является особенно подходящим для превращения исходного материала, имеющего температуру кипения в диапазоне температур кипения керосина и газойля и необязательно также диапазоне температур кипения вакуумного газойля, с получением СНГ и легкого дистиллята (полученного посредством гидрокрекинга лигроина) и, в зависимости от конкретного процесса и/или технологических условий, гидровоска. Такой способ гидрокрекинга среднего дистиллята раскрыт, например, в документах US 3256176 и US 4789457. Такие способы могут предусматривать один каталитический реактор с неподвижным слоем или два таких реактора, установленных последовательно вместе с одним или несколькими блоками фракционирования для отделения желательных продуктов от непрореагировавшего материала, причем может быть также предусмотрена функция возвращения непрореагировавшего материала в один или оба из реакторов. Реакторы можно эксплуатировать при температуре, составляющей от 200 до 600°C и предпочтительно от 300 до 400°C, давлении, составляющем от 3 до 35 МПа и предпочтительно от 5 до 20 МПа, и содержании водорода от 5 до 20 мас.% (по отношению к исходному углеводородному материалу), причем вышеупомянутый водород может перемещаться в одном направлении с потоком исходного углеводородного материала или в противоположном направлении относительно потока исходного углеводородного материала, в присутствии бифункционального катализатора, который одновременно проявляет активность в реакциях гидрирования-дегидрирования и размыкания цикла, и могут быть осуществлены вышеупомянутые реакции насыщения ароматических колец и размыкания циклов. Катализаторы, используемые в таких процессах, содержат один или несколько 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 металлов или сульфидов металлов, нанесенных на кислотное твердое вещество, такое как оксид алюминия, диоксид кремния, двойной оксид алюминия и кремния и цеолиты. В данном отношении следует отметить, что термин "нанесенный на", который использован в настоящем документе, означает любой традиционный способ получения катализатора, который содержит один или несколько элементов в сочетании с носителем катализатора. В контексте настоящего изобретения оказывается предпочтительным использование процесса размыкания ароматического цикла, который оптимизирован для получения гидровоска. Термин "гидровоск" очень хорошо известен в технике и относится к парафиновой фракции, полученной посредством гидрокрекинга и имеющей температуру кипения в диапазоне, составляющем приблизительно от 190 до 560°C и предпочтительно от 200 до 550°C. Гидровоск имеет содержание водорода, составляющее предпочтительно по меньшей мере 13,5 мас.% и предпочтительнее по меньшей мере 14,0 мас.%. Такой способ гидрокрекинга среднего дистиллята, оптимизированный для получения гидровоска, раскрыт, например, в документе WO 2014/095813 A1.

Соответственно, согласно способу настоящему изобретению по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска, подвергают паровому крекингу. Предпочтительно согласно способу настоящего изобретения по меньшей мере часть легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска, подвергают паровому крекингу. При использовании в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому процессу, в котором насыщенные углеводороды разлагаются на имеющие меньшие молекулы, часто ненасыщенные углеводороды, такие как этилен и пропилен. В паровом крекинге исходные газообразные углеводороды, такие как этан, пропан и бутаны, или их смеси (предназначенные для парового крекинга газы) или исходные жидкие углеводородные материалы, такие как лигроин, газойль и гидровоск (предназначенные для парового крекинга жидкости) разбавляют паром и подвергают кратковременному нагреванию в печи при отсутствии кислорода. Как правило, температура реакции составляет от 750 до 900°C, и допустимая продолжительность реакции является лишь весьма кратковременной; обычная продолжительность пребывания в реакторе составляет от 50 до 1000 мс. Предпочтительно выбирают относительно низкое технологическое манометрическое давление, составляющее от атмосферного давления до 175 кПа. Предпочтительно, углеводородные соединения (этан, пропан и бутаны) подвергают раздельному крекингу в печах, специализированных соответствующим образом, чтобы обеспечить крекинг при оптимальных условиях. После достижения температуры крекинга газ быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию в теплообменнике трубопровода и/или внутри закалочной головки с использованием закалочного масла. Паровой крекинг приводит к медленному осаждению кокса, представляющего собой форму углерода, на стенках реактора. Для удаления кокса печь необходимо изолировать от процесса, после чего через змеевики печи пропускают поток пара или паровоздушной смеси. Это превращает твердый плотный слой углерода в монооксид углерода и диоксид углерода. Когда эта реакция завершается, печь возвращают в эксплуатацию. Продукты, полученные посредством парового крекинга, зависят от состава исходного материала, соотношения углеводородов и пара, температуры крекинга и продолжительности пребывания в печи. Исходные легкие углеводороды, такие

как этан, пропан, бутан или легкий лигроин, производят потоки продуктов, обогащенные более легкими олефинами, включая этилен, пропилен и бутadiен. Более тяжелые углеводороды (неочищенный продукт и фракции тяжелого лигроина и газойля) также производят продукты, обогащенные ароматическими углеводородами.

Чтобы разделить различные углеводородные соединения, полученный посредством парового крекинга газ направляют в блок фракционирования. Такие блоки фракционирования хорошо известны в технике и могут содержать так называемую установку фракционирования бензина, где тяжелый дистиллят, полученный посредством парового крекинга ("сажевое масло"), и средний дистиллят, полученный посредством парового крекинга ("полученный посредством крекинга дистиллят"), отделяют от легкого дистиллята и газов. В последующей необязательной закалочной колонне основную часть полученного посредством парового крекинга легкого дистиллята ("пиролизный бензин" или "пиробензин") можно отделять от газов посредством конденсации легкого дистиллята. После этого газы могут быть подвергнуты многоступенчатому сжатию, причем оставшийся легкий дистиллят может быть отделен от газов между ступенями сжатия. Кроме того, между ступенями сжатия могут быть удалены кислые газы ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ). На следующей стадии газы, полученные посредством пиролиза, могут быть частично сконденсированы на ступенях каскадной охлаждающей системы до состояния, в котором в газовой фазе остается только водород. Затем посредством простой дистилляции могут быть отделены различные углеводородные соединения, из которых этилен, пропилен и C4-олефины представляют собой наиболее важные химические продукты, имеющие высокую стоимость и полученные посредством парового крекинга. Метан, полученный посредством парового крекинга, обычно используют в качестве газообразного топлива, водород может быть отделен и возвращен в процессы, в которых расходуется водород, такие как процессы гидрокрекинга. Ацетилен, полученный посредством парового крекинга, предпочтительно подвергают селективному гидрированию до этилена. Алканы, которые содержит полученный посредством крекинга газ, могут быть возвращены в процесс парового крекинга. Технологическая стадия парового крекинга, используемая в способе согласно настоящему изобретению, предпочтительно включает в себя как паровой крекинг жидкостей, в том числе паровой крекинг гидровоска, так и паровой крекинг газов. Различные газообразные исходные материалы для установки парового крекинга и жидкие исходные материалы для установки парового крекинга предпочтительно подвергают паровому крекингу в специализированных печах, которые оптимизированы для соответствующих исходных материалов. Таким образом, этан предпочтительно подвергают паровому крекингу в печи установки парового крекинга этана, гидровоск предпочтительно подвергают паровому крекингу в печи установки парового крекинга гидровоска и т.д.

При использовании в настоящем документе термин "блок облагораживания кубовых остатков" относится к установке переработки нефти, подходящей для процесса облагораживания кубовых остатков, который представляет собой процесс разложения углеводородов, содержащихся в кубовых остатках, и/или произведенного на установке переработки нефти тяжелого дистиллята до имеющих меньшие температуры кипения углеводородов; см. цитированный выше документ Alfke et al. (2007). Существующие промышленные технологии включают в себя установку замедленного коксования, установку коксования в псевдооживленном слое, установку каталитического крекинга кубовых остатков в псевдооживленном слое, установку коксования типа Flexicoker, установку легкого крекинга или установку каталитического легкого гидрокрекинга. Предпочтительно блок облагораживания кубовых остатков может представлять собой блок коксования или установку гидрокрекинга кубовых остатков. "Блок коксования" представляет собой технологический блок нефтеперерабатывающего завода, превращающий кубовые остатки в СНГ, легкий дистиллят, средний дистиллят, тяжелый дистиллят и нефтяной кокс. В данном процессе имеющие длинные цепи углеводородные молекулы в остаточных нефтепродуктах подвергают термическому крекингу с образованием молекул, имеющих цепи меньшей длины.

Исходный материал для облагораживания кубовых остатков предпочтительно содержит кубовые остатки и тяжелый дистиллят, полученные в процессе, но исключая гидровоск, полученный в процессе. Такой тяжелый дистиллят может содержать тяжелый дистиллят, полученный посредством установки парового крекинга, такой как сажевое масло и/или полученный посредством крекинга дистиллят, но может также содержать тяжелый дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков, который может быть возвращен на расходование. При этом из процесса может быть выведен относительно небольшой поток пека.

Предпочтительно облагораживание кубовых остатков гидрокрекингом кубовых остатков; предпочтительнее облагораживание кубовых остатков представляет собой суспензионный гидрокрекинг кубовых остатков.

Посредством выбора гидрокрекинга кубовых остатков из других способов облагораживания кубовых остатков может быть значительно улучшена эффективность по углероду способа согласно настоящему изобретению при сохранении приемлемого расхода водорода.

"Установка гидрокрекинга кубовых остатков" представляет собой технологический блок нефтеперерабатывающего завода, являющийся подходящим для процесса гидрокрекинга кубовых остатков, который представляет собой процесс превращения кубовых остатков в СНГ, легкий дистиллят, средний

дистиллят и тяжелый дистиллят. Способы гидрокрекинга кубовых остатков хорошо известны в технике; см., например, цитированный выше документ Alfke et al. (2007). Соответственно, в промышленном гидрокрекинге используют реакторы трех основных типов, которые представляют собой тип реактора с неподвижным слоем (орошаемым слоем), тип реактора с кипящим слоем и тип суспензионного реактора (с перемещающимся потоком). Способы гидрокрекинга кубовых остатков в неподвижном слое являются хорошо известными и пригодными для переработки загрязненных потоков, таких как кубовые остатки от дистилляции при атмосферном давлении и кубовые остатки от вакуумной дистилляции, с получением легкого и среднего дистиллятов, которые могут подвергаться последующей переработке с получением олефинов и ароматических соединений. Катализаторы, используемые в способах гидрокрекинга кубовых остатков в неподвижном слое, обычно содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорной подложке, представляющей собой, как правило, оксид алюминия. В случае высокозагрязненных исходных материалов катализатор в способах гидрокрекинга кубовых остатков в неподвижном слое может быть также пополнен в определенной степени (подвижный слой). Технологические условия обычно включают в себя температуру от 350 до 450°C и манометрическое давление от 2 до 20 МПа. Способы гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое также являются хорошо известными и, помимо прочего, отличаются тем, что катализатор непрерывно замещается, что позволяет перерабатывать высокозагрязненные исходные материалы. Катализаторы, используемые в способах гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое, обычно содержат один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорной подложке, представляющей собой, как правило, оксид алюминия. Малый размер частиц используемых катализаторов эффективно увеличивает их активность (по сравнению с аналогичными композициями в формах, подходящих для применения в неподвижном слое). Два указанных фактора в способах гидрокрекинга в кипящем слое позволяют получать значительно более высокие выходы легких продуктов и более высокие уровни присоединения водорода по сравнению с установками гидрокрекинга в неподвижном слое. Технологические условия обычно включают в себя температуру от 350 до 450°C и манометрическое давление от 5 до 25 МПа. Способы суспензионного гидрокрекинга кубовых остатков представляют собой сочетание термического крекинга и каталитического гидрирования для достижения высоких выходов дистиллируемых продуктов из исходных материалов, представляющих собой тяжелые кубовые остатки, которые часто являются высокозагрязненными. Такие способы суспензионного гидрокрекинга кубовых остатков подробно раскрыты в документах предшествующего уровня техники; см., например, US 5932090, US 2012/0234726 A1 и WO 2014142874 A1.

На первой жидкостной ступени реакции термического крекинга и гидрокрекинга происходят одновременно в фазе барботируемой суспензии в технологических условиях, которые включают в себя температуру от 400 до 500°C и манометрическое давление от 15 до 25 МПа. Кубовые остатки, водород и катализатор вводят в нижнюю часть реактора и получают фазу барботируемой суспензии, высота которой зависит от скорости потока и желательной степени превращения. Согласно указанным способам катализатор непрерывно замещается с достижением устойчивых уровней превращения во всем рабочем цикле. Катализатор может представлять собой не имеющий подложки сульфид металла, который производят на месте применения внутри реактора. На практике дополнительные расходы, связанные с реакторами с кипящим слоем и суспензионной фазой являются оправданными только в том случае, когда требуется высокая степень превращения потоков высокозагрязненных тяжелых продуктов, таких как вакуумные газойли. В указанных обстоятельствах ограниченное превращение очень крупных молекул и затруднения, связанные с дезактивацией катализатора, делают процессы в неподвижном слое относительно непривлекательными для способа согласно настоящему изобретению. Соответственно, предпочтительными являются типы реакторов с кипящим слоем и типы суспензионных реакторов вследствие их улучшенного выхода легкого и среднего дистиллятов по сравнению с гидрокрекингом в неподвижном слое. При использовании в настоящем документе термин "жидкий выходящий поток после облагораживания кубовых остатков" относится к продукту, полученному посредством облагораживания кубовых остатков, исключая газообразные продукты, такие как метан, СНГ и тяжелый дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков. Тяжелый дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков, предпочтительно возвращают в блок облагораживания кубовых остатков для расходования. Однако может оказаться необходимым удаление относительно небольшого потока пека. С точки зрения эффективности по углероду, установка гидрокрекинга кубовых остатков является предпочтительной по сравнению с блоком коксования, поскольку последний производит значительные количества нефтяного кокса, который не может быть облагорожен до имеющих высокую стоимость нефтехимических продуктов. С точки зрения водородного баланса интегрированного процесса, может оказаться предпочтительным выбор блока коксования, а не установки гидрокрекинга кубовых остатков, поскольку последняя приводит к высокому расходу водорода в интегрированном процессе. Кроме того, учитывая капитальные расходы и/или эксплуатационные расходы, может оказаться выгодным выбор блока коксования, а не установки гидрокрекинга кубовых остатков.

В случае дальнейшего фракционирования кубовых остатков с использованием блока вакуумной дистилляции для разделения кубовых остатков на фракцию вакуумного газойля и фракцию вакуумных ку-

бовых остатков оказывается предпочтительным направление вакуумного газойля на гидрокрекинг среднего дистиллята и кубовых остатков от вакуумной дистилляции на гидрокрекинг кубовых остатков, где тяжелый дистиллят и средний дистиллят, полученные посредством гидрокрекинга кубовых остатков подвергаются последующему гидрокрекингу среднего дистиллята. В том случае, если настоящее изобретение предусматривает вакуумную дистилляцию, получаемый таким способом вакуумный газойль предпочтительно вводят в блок гидрокрекинга среднего дистиллята вместе с одним или несколькими другими углеводородными потоками, которые имеют температуры кипения в диапазоне температур кипения керосина и газойля. Гидрокрекинг кубовых остатков предпочтительно представляет собой суспензионный гидрокрекинг кубовых остатков, который определен выше в настоящем документе. В том случае, если для облагораживания кубовых остатков выбран суспензионный гидрокрекинг кубовых остатков, кубовые остатки, получаемые посредством дистилляции сырой нефти, предпочтительно подвергают вакуумной дистилляции для разделения кубовых остатков на вакуумный газойль и кубовые остатки от вакуумной дистилляции, причем только кубовые остатки от вакуумной дистилляции подвергают суспензионному гидрокрекингу кубовых остатков. Получаемый таким способом вакуумный газойль подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята, как описано в настоящем документе.

Предпочтительно по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов, выбранных из группы, состоящей из газовой фракции, СНГ, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, и СНГ, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, подвергают паровому крекингу. За счет использования газовой фракции и СНГ, полученного в процессе, выход этилена в данном способе дополнительно улучшается при одновременном уменьшении суммарного расхода водорода, поскольку паровой крекинг газа производит значительные количества водорода, который может быть использован на предшествующих технологических стадиях гидрокрекинга.

Предпочтительно по меньшей мере часть лигроина подвергают паровому крекингу. За счет того, что лигроин, полученный посредством дистилляции сырой нефти, подвергают паровому крекингу, могут быть дополнительно улучшены выход этилена и соотношение этилена и пропилена во всем способе согласно настоящему изобретению. Кроме того, может быть уменьшен суммарный расход водорода в интегрированном способе согласно настоящему изобретению, поскольку паровой крекинг лигроина производит значительные количества водорода, который может быть использован на предшествующих технологических стадиях гидрокрекинга.

Гидрокрекинг среднего дистиллята может дополнительно производить тяжелый дистиллят, причем по меньшей мере часть вышеупомянутого тяжелого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, может быть подвернута облагораживанию кубовых остатков. В том случае, если тяжелый дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, имеет достаточно высокое содержание водорода, предпочтительно имеет содержание водорода, составляющее по меньшей мере 13,5 мас.%, и предпочтительнее имеет содержание водорода, составляющее по меньшей мере 14,0 мас.%, тяжелый дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, подвергают паровому крекингу как гидровоск. Соответственно, технологические условия гидрокрекинга среднего дистиллята выбирают таким образом, что получаемый тяжелый дистиллят имеет достаточно высокое содержание водорода, чтобы его можно было подвергать паровому крекингу, а не возвращать на облагораживание кубовых остатков.

Предпочтительно паровой крекинг производит средний дистиллят, причем по меньшей мере часть вышеупомянутого среднего дистиллята, полученного посредством парового крекинга, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята. Преимущество способа согласно настоящему изобретению заключается в том, что средний дистиллят, полученный посредством парового крекинга ("полученный посредством крекинга дистиллят"), который обычно имеет лишь ограниченную стоимость, может быть облагорожен до имеющих высокую стоимость нефтехимических продуктов, если вышеупомянутый полученный посредством крекинга дистиллят подвергается гидрокрекингу среднего дистиллята.

Предпочтительно, паровой крекинг производит тяжелый дистиллят, причем по меньшей мере часть вышеупомянутого тяжелого дистиллята, полученного посредством парового крекинга, подвергают облагораживанию кубовых остатков. Преимущество способа согласно настоящему изобретению заключается в том, что тяжелый дистиллят, полученный посредством парового крекинга ("сажевое масло"), который обычно имеет лишь ограниченную стоимость, может быть облагорожен до имеющих высокую стоимость нефтехимических продуктов, если вышеупомянутое сажевое масло подвергается облагораживанию кубовых остатков. В частности, суспензионный гидрокрекинг кубовых остатков является подходящим для превращения сажевого масла в средний дистиллят, легкий дистиллят и СНГ, который можно подвергать дальнейшей переработке, обеспечивая подходящий исходный материал для установки парового крекинга, или который может быть непосредственно использован в качестве исходного материала для установки парового крекинга с получением имеющих высокую стоимость химических продуктов.

В способе согласно настоящему изобретению кубовые остатки подвергают облагораживанию кубовых остатков с получением СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята, причем по меньшей мере часть получаемого таким путем среднего дистиллята подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска. По меньшей мере часть кубовых остатков таким пу-

тем облагораживают способом согласно настоящему изобретению с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска, который подвергают последующему паровому крекингу. В способе согласно настоящему изобретению по меньшей мере 20 мас.% всего исходного материала для облагораживания кубовых остатков можно превращать в СНГ, легкий дистиллят и гидровоск, который подвергают паровому крекингу. Предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%, предпочтительнее по меньшей мере 40 мас.%, еще предпочтительнее по меньшей мере 50 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 60 мас.%, еще предпочтительнее по меньшей мере 70 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% всего исходного материала для облагораживания кубовых остатков облагораживают с получением СНГ, легкого дистиллята и гидровоска, которые подвергают паровому крекингу.

В способе согласно изобретению по меньшей мере 40 мас.% объединенного легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, и легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, можно подвергать паровому крекингу. Предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительнее по меньшей мере 60 мас.%, еще предпочтительнее по меньшей мере 70 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще предпочтительнее по меньшей мере 90 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% объединенного легкого дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков, и легкого дистиллята, полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, подвергают паровому крекингу.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение также относится к технологической установке, подходящей для осуществления способа согласно настоящему изобретению. Эта технологическая установка и способ, который осуществляют на вышеупомянутой технологической установке, представлены на чертеже.

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

блок (1) дистилляции сырой нефти, содержащий выпуск (10) для сырой нефти, выпуск (21) для газовой фракции, выпуск для лигроина (31), выпуск (41) для керосина и/или газойля и выпуск (50) для кубовых остатков;

блок (3) облагораживания кубовых остатков, содержащий выпуск и выпуск (23) для СНГ, выпуск (33) для легкого дистиллята и выпуск (43) для среднего дистиллята;

блок (2) гидрокрекинга среднего дистиллята, содержащий выпуск и выпуск для СНГ 15 (22), выпуск (32) для легкого дистиллята и выпуск (42) для гидровоска; и

блок (4) парового крекинга,

причем по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из среднего дистиллята, полученного посредством облагораживания кубовых остатков (43), и керосина и/или газойля (41), вводят через выпуск в блок гидрокрекинга среднего дистиллята, и при этом по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов из группы, состоящей из легкого дистиллята (33), полученного посредством облагораживания кубовых остатков, легкого дистиллята (32), полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, и гидровоска (42), вводят в блок (4) парового крекинга.

При использовании в настоящем документе термин "выпуск для X" или "выпуск для X", где "X" представляет собой данную углеводородную фракцию или аналогичный продукт, относится к выпуску или выпуску для потока, содержащего вышеупомянутую углеводородную фракцию или аналогичный продукт. В том случае, если выпуск для X непосредственно соединен с последующей установкой переработки нефти, содержащей выпуск для X, вышеупомянутое непосредственное соединение может содержать дополнительные блоки, такие как теплообменники, блоки разделения и/или очистки для удаления нежелательных соединений, содержащихся в вышеупомянутом потоке, и т. д.

Если в контексте настоящего изобретения в установку переработки нефти вводят более чем один поток исходного материала, вышеупомянутые потоки исходного материала могут быть объединены с образованием одного выпуска в установку переработки нефти, или могут присутствовать отдельные выпуски в установку переработки нефти.

Блок (3) облагораживания кубовых остатков представляет собой предпочтительно блок гидрокрекинга кубовых остатков и наиболее предпочтительно блок суспензионного гидрокрекинга кубовых остатков.

Предпочтительно по меньшей мере часть одного или нескольких продуктов, выбранных из группы, состоящей из газовой фракции (21), СНГ (23), полученного посредством облагораживания кубовых остатков, и СНГ (22), полученного посредством гидрокрекинга среднего дистиллята, вводят в блок (4) парового крекинга.

Предпочтительно по меньшей мере часть лигроина (31) вводят в блок (4) парового крекинга.

Предпочтительно блок (2) гидрокрекинга среднего дистиллята содержит дополнительный выпуск для тяжелого дистиллята (52), причем по меньшей мере часть тяжелого дистиллята (52) вводят в блок (3) облагораживания кубовых остатков.

Предпочтительно блок (4) парового крекинга содержит дополнительный выпуск для среднего дистиллята (44), причем по меньшей мере часть среднего дистиллята (44) вводят в блок (2) гидрокрекинга среднего дистиллята.

Предпочтительно блок (4) парового крекинга содержит дополнительный выпуск для тяжелого дистиллята (54), причем по меньшей мере часть тяжелого дистиллята (54) вводят в блок (3) облагораживания кубовых остатков.

В способе согласно настоящему изобретению может потребоваться удаление серы из определенных фракций сырой нефти для предотвращения дезактивации катализатора в последующих процессах нефтепереработки, таких как гидрокрекинг. Такой способ гидродесульфуризации осуществляют в блоке, называемом "блок гидродесульфуризации" или "блок гидроочистки"; см. цитированный выше документ Alfke (2007). Как правило, реакция гидродесульфуризации происходит в реакторе с неподвижным слоем при повышенных температурах, составляющих от 200 до 425°C, предпочтительно от 300 до 400°C, и повышенных манометрических давлениях, составляющих от 1 до 20 МПа, предпочтительно от 1 до 13 МПа, в присутствии катализатора, содержащего элементы, выбранные из группы, состоящей из Ni, Mo, Co, W и Pt, с промоторами или без промоторов, и нанесенного на оксид алюминия, причем катализатор присутствует в сульфидной форме.

В способе и технологической установке согласно настоящему изобретению весь получаемый метан собирают и предпочтительно подвергают процессу разделения с получением газообразного топлива. Указанное газообразное топливо предпочтительно используют для получения технологического тепла в форме горячих отходящих газов, получаемых посредством сжигания газообразного топлива, или посредством образования пара. В качестве альтернативы, метан может быть подвергнут паровому риформингу с получением водорода. Кроме того, могут быть возвращены нежелательные побочные продукты, получаемые, например, посредством парового крекинга. Например, после крекинга дистиллят, полученный посредством парового крекинга, может быть возвращен на гидрокрекинг среднего дистиллята, в то время как сажевое масло может быть возвращено на облагораживание кубовых остатков.

Предпочтительно газовую фракцию, полученную посредством блока дистилляции сырой нефти, и произведенные на установке переработки нефти газы подвергают разделению газов для отделения различных компонентов, например, для отделения метана от СНГ.

При использовании в настоящем документе термин "газоразделительный блок" относится к установке переработки нефти, которая разделяет различные соединения, содержащиеся в газах, получаемых посредством блока дистилляции сырой нефти, и/или в газах, производимых на установке переработки нефти. Соединения, которые могут быть разделены на отдельные потоки в газоразделительном блоке, включают в себя этан, пропан, бутаны, водород и газообразное топливо, содержащее, главным образом, метан. В контексте настоящего изобретения может быть использован любой традиционный способ, подходящий для разделения вышеупомянутых газов. Соответственно, газы могут быть подвергнуты многоступенчатому сжатию, в котором кислые газы, такие как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии полученные газы могут быть частично сконденсированы на ступенях каскадной охлаждающей системы до состояния, в котором в газовой фазе остается только водород. Различные углеводородные соединения могут быть затем отделены посредством дистилляции.

Кроме того, различные блоки, эксплуатируемые в данном способе или технологической установке согласно настоящему изобретению, интегрированы посредством введения водорода, получаемого в определенных процессах, таких как синтез олефинов, в качестве потока исходного материала в процессы, в которых требуется водород в качестве исходного материала, такие как гидрокрекинг. В том случае, если способ и технологическая установка являются нетто-потребителями водорода (т.е. за счет расхода в течение пуска процесса или технологической установки или поскольку все расходующие водород процессы потребляют больше водорода, чем производят все производящие водород процессы), может потребоваться риформинг дополнительного метана или газообразного топлива по сравнению с количеством газообразного топлива, получаемого посредством способа или технологической установки согласно настоящему изобретению.

На фигуре использованы следующие условные номера:

- 1 - блок дистилляции сырой нефти;
- 2 - блок гидрокрекинга среднего дистиллята;
- 3 - блок облагораживания кубовых остатков;
- 4 - блок парового крекинга;
- 10 - сырая нефть;
- 21 - газовая фракция;
- 22 - СНГ, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята;
- 23 - СНГ, полученный посредством облагораживания кубовых остатков;
- 24 - C2-C4-олефины;
- 31 - лигроин;
- 32 - легкий дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята;
- 33 - легкий дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков;
- 34 - ВТХ;
- 41 - керосин и/или газойль;
- 42 - гидровоск;

- 43 - средний дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков;
- 44 - средний дистиллят, полученный посредством парового крекинга;
- 51 - кубовые остатки;
- 52 - тяжелый дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга среднего дистиллята;
- 53 - тяжелый дистиллят, полученный посредством облагораживания кубовых остатков;
- 54 - тяжелый дистиллят, полученный посредством парового крекинга.

Хотя настоящее изобретение было подробно описано для иллюстративных целей, следует понимать, что данное подробное описание предназначено исключительно для указанных целей, и специалисты в данной области техники могут вносить в него изменения без отклонения от идеи настоящего изобретения и выхода за пределы его объема, который определен в формуле изобретения.

Кроме того, следует отметить, что изобретение относится ко всем возможным комбинациям отличительных признаков, которые описаны в настоящем документе, причем особенно предпочтительными являются те комбинации отличительных признаков, которые представлены в формуле изобретения.

Следует отметить, что термин "включающий в себя" не исключает присутствия других элементов. Однако необходимо также понимать, что описание продукта, содержащего определенные компоненты, также распространяется на продукт, состоящий из указанных компонентов. Аналогичным образом, следует также понимать, что описание способа, включающего в себя определенные стадии, также распространяется на способ, состоящий из указанных стадий.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно посредством следующих неограничительных примеров.

#### Пример 1 (сравнительный).

Экспериментальные данные, которые представлены в настоящем документе, получали посредством моделирования технологической схемы с помощью программного обеспечения Aspen Plus. Строго учитывали кинетику парового крекинга (используя программное обеспечение для вычисления выхода продуктов установки парового крекинга). В примерах 1 и 2 использовали следующие условия печи установки крекинга: печи для этана и пропана: температура на выходе из змеевика (COT) = 845°C и соотношение пара и нефти = 0,37, печи для C4 и жидких продуктов: COT = 820°C и соотношение пара и нефти = 0,37. Для гидрокрекинга бензина использовали схему реакции, которая основана на экспериментальных данных, представленных в литературе. Для гидрокрекинга среднего дистиллята использовали схему гидрокрекинга бензина согласно документу WO 2015/000848 A1. Использовали схему реакции, в которой все полиароматические соединения превращались в ВТХ и СНГ, а все нафтеновые и парафиновые соединения превращались в СНГ. Выходы продуктов дегидрирования пропана и дегидрирования бутана были основаны на литературных данных. Установку гидрокрекинга кубовых остатков моделировали на основании данных из литературы.

В примере 1, который соответствует примеру 3 документа WO 2015/000848 A1, аравийскую легкую сырую нефть подвергают дистилляции в блоке дистилляции при атмосферном давлении с получением газовой фракции, фракции лигроина, фракции керосина/газойля и фракции кубовых остатков. Сначала фракцию лигроина подвергают гидрокрекингу исходного материала, получая ВТХ (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Фракции керосина и газойля подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята, который осуществляют в таких технологических условиях, чтобы сохранить одно ароматическое кольцо. Выходящий поток из данного блока гидрокрекинга среднего дистиллята подвергают дальнейшей обработке на установке гидрокрекинга бензина, получая ВТХ (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Кубовые остатки облагораживают на установке гидрокрекинга кубовых остатков с получением СНГ, легкого дистиллята и среднего дистиллята. Легкий дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга кубовых остатков, вводят в установку гидрокрекинга исходного материала, получая ВТХ (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Средний дистиллят, полученный посредством гидрокрекинга кубовых остатков, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята, который осуществляют в таких технологических условиях, чтобы сохранить одно ароматическое кольцо. Выходящий поток из установки гидрокрекинга среднего дистиллята подвергают дальнейшей обработке на установке гидрокрекинга бензина, получая ВТХ и СНГ. Газовую фракцию и СНГ, полученные в различных блоках, разделяют на фракции этана, пропана и бутана, причем пропан и бутан дегидрируют, получая пропилен и бутен (конечная селективность составляет 90% для пропана по отношению к пропилену, 90% для н-бутана по отношению к н-бутену и 90% для изобутана по отношению к изобутену). Этан подвергают паровому крекингу. Кроме того, тяжелую часть выходящего потока из установки парового крекинга (углеводороды C9+) возвращают на установку гидрокрекинга кубовых остатков. Конечная степень превращения на установке гидрокрекинга кубовых остатков приближается к 100% (пек установки гидрокрекинга кубовых остатков составляет 2% массы сырой нефти).

Продукты, которые производят из сырой нефти, классифицируют как нефтехимические продукты (олефины и ВТХЕ, что означает ВТХ + этилбензол) и другие продукты (водород, метан и тяжелые фракции, содержащие смоляные продукты C9, подвергнутый крекингу дистиллят, сажевое масло и кубовые остатки). Полное количество в сумме составляет 100% массы сырой нефти, поскольку кубовые остатки также учитываются. На основании выхода продуктов из сырой нефти эффективность по углероду опре-

деляют следующим образом:

(полная масса углерода в нефтехимических продуктах)/(полная масса углерода в сырой нефти).

Таблица, которая приведена ниже в настоящем документе ниже, представляет полный список выходов продуктов из установки парового крекинга (продуктов крекинга легких фракций, лигроина и СНГ) и из установки гидрокрекинга бензина (продукт ВТХ) в процентах от полной массы сырой нефти. Получаемые продукты также содержат пек установки гидрокрекинга кубовых остатков (2 мас.% сырой нефти).

Пример 2 (сравнительный).

Пример 2, также согласно документу WO 2015/000848 A1, является идентичным примеру 1 за исключением того, что газовую фракцию и СНГ, полученные в различных блоках, разделяют на фракции этана, пропана и бутана, которые подвергают паровому крекингу в соответствующих печах установки парового крекинга.

Пример 3.

Пример 3 идентичен примеру 2 за исключением того, что фракцию лигроина и легкие дистилляты не подвергают гидрокрекингу бензина, но непосредственно вводят в установку парового крекинга. Рафинат C4 (оставшийся неочищенный C4, полученный на установке парового крекинга после отделения бутадиена, 1-бутена и изобутена) подвергают гидрированию и возвращают на установку парового крекинга, равно как рафинат C5 и C6. Результаты представлены в таблице, которая приведена ниже в настоящем документе

	Пример 1 (сравнительный)	Пример 2 (сравнительный)	Пример 3
Нефтехимические продукты (% массы сырой нефти)			
Этилен	20,6	42,1	42,5
Пропилен	40,2	10,8	14,2
Бутадиен	0,0	2,0	3,2
1-Бутен	7,8	1,0	1,0
Изобутен	2,0	1,0	1,0
Изопрен	0,0	0,0	0,2
Циклопентадиен	0,0	0,0	0,9
Бензол	3,9	4,9	6,0
Толуол	7,8	8,8	5,6
Ксилол	4,9	4,9	2,7
Этилбензол	0,0	0,0	0,8
Другие компоненты (% массы сырой нефти)			
Водород	3,9	2,0	2,2
Метан	4,9	18,6	17,9
Тяжелые компоненты	0,0	0,0	0,0
Пек установки гидрокрекинга кубовых остатков	2,0	2,0	2,0
Эффективность по углероду	93,2	80,6	83,7

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, предусматривающий дистилляцию сырой нефти, гидрокрекинг и паровой крекинг; согласно данному способу:

(a) сырую нефть (10) подвергают атмосферной дистилляции (1) с получением газовой фракции (21), содержащей сжиженный нефтяной газ (СНГ), лигроина (31), керосина, газойля (41) и кубовых остатков (51), где температура границы отделения кубовых остатков составляет 350°C;

(b) осуществляют паровой крекинг газовой фракции, содержащей сжиженный нефтяной газ (СНГ) (21), фракций керосина и газойля (41), полученных со стадии атмосферной дистилляции (1);

(c) кубовые остатки (51) подвергают облагораживанию кубовых остатков в установке (3) гидрокрекинга кубовых остатков с получением СНГ (23), легкого дистиллята (33) и среднего дистиллята (43);

(d) средний дистиллят (43), полученный посредством облагораживания кубовых остатков в установке (3) гидрокрекинга, направляют в установку гидрокрекинга (2) среднего дистиллята для получения

СНГ (22), легкого дистиллята (32) и гидровоска (42);

(е) подвергают лигроин (31), легкий дистиллят и гидровоск (42) паровому крекингу (4);

(f) направляют керосин и газойль (41) в установку гидрокрекинга (2) среднего дистиллята с получением легкого дистиллята (32), который сохраняет углеводороды с одним ароматическим кольцом; и

(h) подвергают весь сжиженный нефтяной газ (СНГ) (22, 23) и газовую фракцию (21) паровому крекингу (4) для получения С2-С4 олефинов и смеси бензола, толуола и ксилолов (ВТХ).

2. Способ по п.1, в котором паровой крекинг производит средний дистиллят, причем по меньшей мере часть вышеупомянутого среднего дистиллята, полученного посредством парового крекинга, подвергают гидрокрекингу среднего дистиллята.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, в котором паровой крекинг производит тяжелый дистиллят, причем по меньшей мере часть вышеупомянутого тяжелого дистиллята, полученного посредством парового крекинга, подвергают облагораживанию кубовых остатков.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором облагораживание кубовых остатков осуществляют в блоке облагораживания кубовых остатков, выбранном из группы, состоящей из установки коксования в псевдооживленном слое, установки каталитического крекинга кубовых остатков в псевдооживленном слое, установки коксования типа Flexicoker, установки легкого крекинга и установки каталитического легкого гидрокрекинга.

