

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043956**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.07.10**

(51) Int. Cl. **C10G 47/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**202090313**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.07.18**

---

(54) **ОБЪЕДИНЕННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ**

---

(31) **62/534,111**

(56) US-A1-20110172477  
US-A1-20130248419  
US-A1-20050150817  
US-A-5670703  
WO-A2-2016059565

(32) **2017.07.18**

(33) **US**

(43) **2020.05.14**

(86) **PCT/US2018/042754**

(87) **WO 2019/018569 2019.01.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭлЭлСи**  
**(US)**

(72) Изобретатель:  
**Сундарам Кандасами Меенакши (US)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к системам и способам получения олефинов и/или диенов. Способы могут включать в себя термический крекинг углеводородсодержащего сырья с образованием выходящего потока крекированных углеводородов, содержащего смесь олефинов и парафинов; и каталитический крекинг выходящего потока крекированных углеводородов с образованием каталитически крекированного выходящего потока, содержащего дополнительные олефины и/или диены. Системы могут включать в себя реакционную зону для термического крекинга углеводородсодержащего сырья с образованием выходящего потока крекированных углеводородов, содержащих смесь олефинов и парафинов; и реакционную зону каталитического крекинга для каталитического крекинга выходящего потока крекированных углеводородов с образованием выходящего потока каталитически крекированных углеводородов, содержащего дополнительные олефины и/или диены.

**B1**

**043956**

**043956**

**B1**

### Уровень техники

Печи парового крекинга, как правило, работают с высокой конверсией для получения в основном этилена и пропилена в качестве целевых продуктов. Термический крекинг является неселективным процессом, который зависит от парциального давления углеводородов, времени пребывания и температуры. Процесс каталитического крекинга является селективным процессом. Однако каталитический крекинг не может обеспечить высокий выход этилена.

### Сущность изобретения

В одном аспекте, описываемые здесь варианты осуществления относятся к способу получения олефинов и/или диенов. Способ может включать в себя: термический крекинг углеводородсодержащего сырья, содержащего C5+ углеводороды, с образованием выходящего потока крекированных углеводородов, содержащего смесь олефинов и парафинов. Конверсия углеводородов в углеводородсодержащем сырье находится в диапазоне от примерно 25 до 35 мол.%. Способ также включает каталитический крекинг выходящего потока крекированных углеводородов с образованием каталитически крекированного выходящего потока, содержащего дополнительные олефины и/или диены, причём выходящий поток крекированных углеводородов не разделяют до стадии каталитического крекинга.

В одном аспекте, описываемые здесь варианты осуществления относятся к способу получения олефинов и/или диенов. Способ может включать нагревание углеводородного сырья, содержащего один или более углеводородов, в конвекционной зоне реактора пиролиза с образованием нагретой углеводородной смеси. Нагретая углеводородная смесь может быть смешана с водяным паром с образованием смешанного сырья, имеющего отношение водяного пара к углеводороду в диапазоне от 0,04 до 0,2. Смешанное сырье может быть нагрето в конвекционной зоне реактора пиролиза, и затем смешанное сырье может быть подвергнуто реакции в радиантной зоне реактора пиролиза с конверсией части углеводородов для получения выходящего потока крекированных углеводородов, содержащего смесь олефинов и парафинов. После этого весь выходящий поток крекированных углеводородов может быть подан в реакционную зону каталитического крекинга для каталитического крекинга выходящего потока крекированных углеводородов с образованием выходящего потока каталитически крекированных углеводородов, содержащего дополнительные олефины и/или диены. Образующийся в результате выходящий поток каталитически крекированных углеводородов может быть разделен для получения одной или более фракций, выбранных из фракции водорода, фракции метана, фракции C2, фракции этилена, фракции этана, фракции C3, фракции пропилена, фракции пропана, фракции C4, фракции бутадиена, фракции бутена, фракции бутана и фракции, содержащей C5+.

Другие аспекты и преимущества будут ясны из следующего ниже описания и прилагаемой формулы изобретения.

### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена упрощенная схема технологического процесса, иллюстрирующая объединенную систему пиролиза - каталитического крекинга для получения олефинов из углеводородных смесей в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления.

На фиг. 2 представлена упрощенная схема технологического процесса, иллюстрирующая объединенную систему пиролиза-каталитического крекинга для получения олефинов из углеводородных смесей в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления.

### Подробное описание

Описываемые здесь варианты осуществления относятся в целом к объединенным способам пиролиза и каталитического крекинга углеводородов или углеводородных смесей для получения олефинов. В частности, описанные здесь варианты осуществления предлагают способ, включающий в себя ограниченную термическую конверсию углеводородного сырья с последующим каталитическим крекингом.

Избыточная конверсия и коксообразование являются обычными препятствиями для использования как термического, так и каталитического крекинга. Описанные здесь варианты осуществления преодолевают эти препятствия, приводя к улучшенной селективности, более высоким выходам и более низкому энергопотреблению в системе, которая также имеет более низкие капитальные затраты, чем отдельные системы. Реактор термического крекинга в приведенных здесь вариантах осуществления является упрощенным по сравнению с традиционным реактором парового крекинга, работает при других температурах и давлении и имеет другие свойства теплопередачи, что приводит к исключению/сведению к минимуму вредного коксообразования при значительно более низких капитальных затратах. Выходящий поток из реактора термического крекинга является лучшим сырьем для каталитического крекинга, чем обычное сырье, поскольку его состав был изменен для более быстрой реакции с меньшими энергозатратами и более высокими выходами целевых продуктов. Это также позволит реактору каталитического крекинга перерабатывать больше сырья и производить больше продукта для данного размера реакторной системы. Сочетание реактора термического крекинга и реактора каталитического крекинга в соответствии с представленными здесь вариантами осуществления может также использоваться для переработки различного углеводородного сырья, включая сырье, которое тяжелее C2-C5 парафинов, как например, нефтя.

Реактор термического некаталитического пиролиза может использоваться в соответствии с приведенными здесь вариантами осуществления для предварительной обработки углеводородного сырья пу-

тем термической переработки углеводородного сырья при относительно низкой конверсии для получения сырья, которое в большей степени конвертируется в каталитическом реакторе при меньших энергозатратах. Состав сырья для реактора каталитического крекинга также изменяется таким образом, что сырье будет давать более высокие содержания целевых продуктов.

В реакторе пиролиза углеводородное сырье предварительно нагревается в конвекционной секции, смешивается с разбавляющим водяным паром и затем направляется в радиантную секцию. Низкая жесткость крекинга сохраняется в пиролизном нагревателе. Это приведет к термическому крекингу углеводородов до преимущественно первичных (больших) олефинов и некоторых легких олефинов, таких как этилен и пропилен.

Вследствие низкой жесткости крекинга вторичный крекинг снижен до минимального уровня. Выходящий поток из реакционной зоны термического крекинга затем направляется в реакционную зону установки каталитического крекинга для каталитического крекинга углеводородов в выходящем потоке до легких олефинов. Эта схема реакции улучшает производство пропилена и снижает содержание компонентов топливного газа и мазута. Она также снижает энергопотребление и может привести к более высокому соотношению пропилена/этилена в выходящем потоке, чем чистый термический крекинг. В описанных здесь вариантах осуществления, когда для каталитического крекинга используется уплотненный слой вместо лифт-реактора крекинга, продукты не содержат  $\text{NO}_x$  и/или кислорода, и, следовательно, извлечение продукта упрощается.

В описанных здесь вариантах осуществления может использоваться любое сырье, в том числе содержащее олефины, при этом сырье может включать  $\text{C}_5+$  углеводороды. Иными словами, сырье в данном случае может включать углеводороды фракции нефти, а также другое более тяжелое углеводородное сырье. В некоторых вариантах осуществления также может использоваться неотбензиненная сырая нефть или другие углеводородные фракции, содержащие высококипящие углеводороды.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и водяной пар или любые другие инертные газы могут использоваться в качестве разбавителя для снижения парциального давления и повышения селективности по отношению к олефинам в реакторах пиролиза и каталитического дегидрирования. Более легкое углеводородное сырье, в том числе содержащее  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  углеводороды, также может использоваться в соответствии с приведенными здесь вариантами осуществления.

Реактор термического некаталитического пиролиза в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления может быть описан как предварительный реактор для кондиционирования сырья в реактор каталитического крекинга. Реакция термического крекинга может осуществляться, например, при температуре, большей, чем требуется для типичного предварительного нагрева сырья для реактора каталитического крекинга, чтобы достичь желаемой конверсии термического крекинга. В качестве альтернативы, реакция термического крекинга может протекать в течение более длительного времени, чем типично для предварительного нагрева в реактор каталитического крекинга для достижения желаемой конверсии. Иными словами, объединенные процессы и преимущества, описанные в данном документе, не достигаются за счет процессов каталитического дегидрирования предшествующего уровня техники путем простого включения предварительного подогревателя для подогрева сырья до желаемых температур каталитического дегидрирования, где типичный предварительный нагрев приводит к практически нулевой или минимальной (<1%) конверсии.

В зависимости от состава сырья на стадии термического крекинга может использоваться подходящая низкая конверсия. Как правило, конверсия на стадии термического крекинга может быть вдвое меньше, чем в типичном реакторе пиролиза. В зависимости от состава сырья реактора термического крекинга целевая конверсия будет менее 50%, например, менее 40%, менее 35% или менее 30%, или менее 25%, и в некоторых вариантах осуществления может быть в диапазоне от нижнего предела в 20 или 25%, или 30% до верхнего предела в 30 или 35%, или 40%, или 45%, или 50%. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления подходящая конверсия может составлять 20-25%, 25-30%, 30-35%, 35-40%, 40-45%, 45-50% и сочетания этого, включающие все значения между перечисленными. Указанные здесь конверсии приводятся на основе молярного содержания, если не указано иное. Для сырьевой нефти, например, конверсия на стадии термического крекинга может составлять около 30%.

Таким образом, сырье в реактор каталитического крекинга предварительно переработано и конвертировано при других условиях температуры/давления, а также при других соотношениях водяной пар/масло (или соотношениях разбавитель/масло), чем в традиционных печах парового крекинга. Такое сочетание приводит к снижению капиталовложений и позволяет объединенной реакторной системе работать при более высокой селективности с получением большего количества всех олефиновых продуктов (этилен/пропилен/бутены/бутадиен/ $\text{C}_5$  олефины).

Как отмечалось выше, практически любое углеводородное сырье можно использовать для получения этилена и пропилена в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления, включая, без ограничения, неотбензиненную сырую нефть или неотбензиненную сырую нефть в сочетании с газойлем или другими потоками углеводородов. Для более тяжелого сырья, чем  $\text{C}_3$ , может быть получено более высокое отношение пропилен/этилен (P:E), чем при одном только термическом крекинге. Хотя общий принцип остается таким же, выбранные рабочие условия могут быть модифицированы для различных

видов сырья. В тех вариантах осуществления, где сырье представляет собой неотбензиненную сырую нефть или углеводородную смесь неотбензиненной сырой нефти и газойля или другого углеводородного потока, использование расположенной выше по потоку перегонной колонны сырой нефти не является необходимым.

На фиг. 1 представлена упрощенная технологическая схема объединенной системы пиролиза и каталитического крекинга в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления. Пиролизный нагреватель 1, такой как огневая трубчатая печь, может использоваться для термического крекинга углеводородов до этилена, пропилена, бутенов и других олефиновых соединений. Пиролизный нагреватель 1 имеет конвекционную секцию или зону 2 и секцию крекинга или радиантную зону 3 нагрева. Пиролизный нагреватель 1 содержит одну или более технологических труб 4 (радиантных змеевиков), с помощью которых часть углеводородов, подаваемых по трубопроводу 20 подачи углеводородов, подвергается термическому крекингу с образованием газообразных продуктов при подведении тепла. Радиантное и конвекционное тепло обеспечивается за счет сгорания теплоносителя, введенного в секцию 3 крекинга пиролизного нагревателя 1 через входы 8 для теплоносителя, такие как горновые горелки, подовые горелки или стеночные горелки, и выходящего через выпуск 10.

Углеводородное сырье 20, которое может быть отдельным углеводородом или смесью углеводородов, таких как C2-C6 углеводороды, и/или более тяжелым сырьем, таким как нефтя, сырая нефть или углеводородная смесь, содержащая сырую нефть, может вводиться в нагревательный змеевик 24, расположенный в конвекционной секции 2 пиролизного нагревателя 1. В нагревательном змеевике 24 углеводородное сырье может быть нагрето и/или превращено в пар путем конвективного теплообмена с выходящими газами.

В зависимости от диапазона кипения углеводородного сырья образующееся нагретое углеводородное сырье 25 может быть частично или полностью испарено. Полностью испаренное сырье может затем подаваться для перегрева и крекинга. Для сырья, испарившегося только частично, нагретое углеводородное сырье 25 может быть пропущено через один или более испарительных барабанов 27 для отделения нагретых углеводородных паров 26 от жидкостей 50. Испарительный барабан (барабаны) 27 потребуется только для смесей, включающих более тяжелые углеводороды, и может не использоваться в процессах крекинга более легкого сырья, такого как нефтя и газойль. Жидкости 50 могут перерабатываться отдельно, например, во втором нагревательном/испарительном змеевике и во втором радиантном змеевике для получения дополнительных олефинов или могут перерабатываться посредством других процессов гидроконверсии для получения более ценных конечных продуктов.

При необходимости, нагретые пары 26 углеводородного сырья затем могут быть смешаны с водяным паром или инертным соединением, таким как азот, диоксид углерода или любые другие неорганические газы. Разбавляющий водяной пар или инертное соединение может подаваться в способ по трубопроводу 28. На разных участках способа или дополнительных процессов в установке может использоваться низкотемпературный или насыщенный водяной пар, тогда как на других участках может использоваться высокотемпературный перегретый водяной пар. Водяной пар, используемый в способе или в других местах установки, может быть нагрет или перегрет с помощью нагревательного змеевика 80, 82, расположенного в конвекционной зоне 2 пиролизного нагревателя 1.

Нагретая углеводородная смесь в потоке 29 затем может быть подана в нагревательный змеевик 30, который может быть расположен на более низком уровне в пиролизном нагревателе, и, следовательно, в условиях более высокой температуры, чем нагревательный змеевик 24. Образующаяся в результате перегретая смесь может затем подаваться по трубопроводу 32 к одному или более змеевикам крекинга (не отмечены) в одной или более технологических труб 4, расположенных в радиантной зоне 3 пиролизного нагревателя 1, работающих при температуре частичной конверсии, посредством термического крекинга паров углеводородов. Крекированный углеводородный продукт может затем отводиться по трубопроводу 34.

Затем крекированный углеводородный продукт может подаваться по трубопроводам 34, 36 в реакционную зону 40 каталитического крекинга. Необязательно, дополнительные углеводороды 38 могут быть объединены с крекированным углеводородным продуктом 34 для конверсии в реакционной зоне 40 каталитического крекинга. Дополнительные углеводороды 38 могут включать, например, часть углеводородного сырья 20 в некоторых вариантах осуществления, а также другие углеводородные фракции в других вариантах осуществления. В зависимости от температуры на выходе из одного или более змеевиков в одной или более технологических труб 4, дополнительные углеводороды 38 могут использоваться для охлаждения, но не закалки крекированного выходящего потока до желаемой температуры на входе в реакционную зону каталитического крекинга. В качестве альтернативы или дополнительно, закалочно-испарительный аппарат 35 может использоваться для понижения температуры крекированного углеводородного продукта 34 до желаемой температуры на входе реакционной зоны каталитического крекинга. Если используются как прямой, так и косвенный теплообмен, они могут быть размещены в любом порядке.

Углеводороды в трубопроводе 36 далее могут быть направлены в реакционную зону 40 каталитического крекинга, которая может включать в себя один или более реакторов 61 каталитического крекинга,

работающих последовательно или параллельно, как показано на чертеже. Каждый из реакторов каталитического крекинга может содержать один или более слоев 63, содержащих катализатор крекинга. Затем выходящий поток каталитически крекированных углеводородов может быть извлечен из реактора (реакторов) 61 по трубопроводу (трубопроводам) 65 и направлен по трубопроводу 67 в зону получения и разделения продуктов (не показана). Хотя это и не показано, реакционная зона 40 каталитического крекинга может также включать в себя подающие трубопроводы и регулирующие клапаны для подачи водяного пара и воздуха для декоксования, закалочную систему для закалки каталитически крекированного выходящего потока 65, а также трубопроводы для извлечения выходящего потока декоксования из реактора, проходящие через декоксование и/или регенерацию катализатора.

Реакционная зона 40 каталитического крекинга может включать в себя реакторы с неподвижным слоем, реакторы с уплотненным слоем, суспензионные реакторы, реакторы с псевдооживленным слоем, или любой другой тип реактора крекинга. Как проиллюстрировано, реакционная зона 40 может включать в себя три реактора с неподвижным слоем, которые могут работать в шахматном порядке. Поскольку катализатор может быстро дезактивироваться, может потребоваться несколько реакторов с уплотненным слоем. Поскольку жесткость условий в установке термического крекинга является низкой, реакторы с термозмеевиками могут работать месяцами, прежде чем потребуется очистка (декоксование). Из-за дезактивации катализатора распределение продуктов также будет меняться со временем. Чтобы свести к минимуму колебания в составе продукта, уплотненные слои будут работать в шахматном порядке (во времени) между началом крекинга и началом декоксования. Например, можно допустить систему из 4 реакторов, в которой три реактора используются в любой данный момент времени для крекинга. Один реактор находится в цикле декоксования. Первый реактор будет находиться в почти чистых условиях (катализатор с начальной активностью), второй реактор - при 33% активности, и третий реактор при 67% цикла активности. Четвертый реактор, который достиг допустимого предела активности катализатора, выводится из эксплуатации и находится в стадии регенерации. Таким образом, когда 4-й реактор станет чистым, он займет место 1-ого реактора, а 1-ый реактор займет место 2-го реактора, и 2-ой реактор будет играть роль прежнего 3-его реактора, и прежний 3-ий реактор будет подвергаться декоксованию. Этот цикл повторяется. Когда цикл не синхронизирован, могут потребоваться дополнительные запасные реакторы. Аналогичная конфигурация может использоваться с проиллюстрированной 3-реакторной системой, в которой один реактор подвергается декоксованию, а два других находятся при 0 и 50% цикла активности, соответственно. Другие циклические конфигурации могут использоваться для реакционных зон, имеющих большее или меньшее количество реакторов.

В некоторых вариантах осуществления жидкая фракция 50 или ее часть может использоваться в качестве дополнительного углеводородного сырья 38. Повышенная температура жидкой фракции 50 может использоваться для эффективного охлаждения, не закалки, выходящего потока из установки термического крекинга, обеспечивая при этом дополнительную общую конверсию сырья 20 в более легкие углеводороды.

На фиг. 2 представлена упрощенная технологическая схема объединенной системы пиролиза и каталитического крекинга в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления, где одинаковые номера позиций обозначают одинаковые части. Пиролизный нагреватель 1, такой как огневая трубчатая печь, может использоваться для термического крекинга углеводородов до этилена, пропилена, бутенов и других олефиновых соединений. Пиролизный нагреватель 1 имеет конвекционную секцию или зону 2 и секцию крекинга или радиантную зону 3 нагрева. Пиролизный нагреватель 1 содержит одну или более технологических труб 4 (радиантных змеевиков), с помощью которых часть углеводородов, подаваемых по трубопроводу 20 подачи углеводородов, подвергается термическому крекингу с образованием газообразных продуктов при подведении тепла. Радиантное и конвекционное тепло обеспечивается за счет сгорания теплоносителя, введенного в секцию 3 крекинга пиролизного нагревателя 1 через входы 8 для теплоносителя, такие как горновые горелки, подовые горелки или стеночные горелки, и выходящего через выпуск 10.

Углеводородное сырье 20, которое может быть отдельным углеводородом или смесью углеводородов, таких как C2-C6 углеводороды, может вводиться в нагревательный змеевик 24, расположенный в конвекционной секции 2 пиролизного нагревателя 1. В нагревательном змеевике 24 углеводородное сырье может быть нагрето и/или превращено в пар путем конвективного теплообмена с выходящими газами.

В зависимости от диапазона кипения углеводородного сырья образующееся нагретое углеводородное сырье 25 может быть частично или полностью испарено. Полностью испаренное сырье может затем подаваться для перегрева и крекинга. Для сырья, испарившегося только частично, нагретое углеводородное сырье 25 может быть пропущено через один или более испарительных барабанов 27 для отделения нагретых углеводородных паров 26 от жидкостей 50. Аналогично описанному выше варианту осуществления в отношении фиг. 1, испарительный барабан (барабаны) 27 потребуются только для смесей, включающих более тяжелые углеводороды, и может не использоваться в процессах крекинга более легкого сырья. Жидкости 50 могут перерабатываться отдельно, например, во втором нагревательном/испарительном змеевике и во втором радиантном змеевике для получения дополнительных олефи-

нов или могут перерабатываться посредством других процессов гидроконверсии для получения более ценных конечных продуктов.

При необходимости, нагретые пары 26 углеводородного сырья затем могут быть смешаны с водяным паром или инертным соединением, таким как азот, диоксид углерода или любые другие неорганические газы. Разбавляющий водяной пар или инертное соединение может подаваться в способ по трубопроводу 28. На разных участках способа или дополнительных процессов в установке может использоваться низкотемпературный или насыщенный водяной пар, тогда как на других участках может использоваться высокотемпературный перегретый водяной пар. Водяной пар, используемый в способе или в других местах установки, может быть нагрет или перегрет с помощью нагревательного змеевика 80, 82, расположенного в конвекционной зоне 2 пиролизного нагревателя 1.

Нагретая углеводородная смесь в потоке 29 затем может быть подана в нагревательный змеевик 30, который может быть расположен на более низком уровне в пиролизном нагревателе, и, следовательно, в условиях более высокой температуры, чем нагревательный змеевик 24. Образующаяся в результате перегретая смесь может подаваться по трубопроводу 32 к одному или более змеевиков крекинга в одной или более технологических труб 4, расположенных в радиантной зоне 3 пиролизного нагревателя 1, работающих при температуре частичной конверсии, посредством термического крекинга паров углеводородов. Крекированный углеводородный продукт может затем отводиться по трубопроводу 34.

Затем крекированный углеводородный продукт может подаваться по трубопроводам 34, 36 в реакционную зону 70 каталитического крекинга. Необязательно, дополнительные углеводороды 38 могут быть объединены с крекированным углеводородным продуктом 34 для конверсии в реакционной зоне 70 каталитического крекинга. В зависимости от температуры на выходе из одного или более змеевиков в одной или более технологических труб 4, дополнительные углеводороды 38 могут использоваться для охлаждения, но не закалки крекированного выходящего потока до желаемой температуры на входе в реакционную зону каталитического крекинга. В некоторых вариантах осуществления дополнительные углеводороды могут включать часть углеводородного сырья 20. В качестве альтернативы или дополнительно, закально-испарительный аппарат 35 может использоваться для понижения температуры крекированного углеводородного продукта 34 до желаемой входной температуры трубопровода 36 для реакционной зоны каталитического крекинга. Если используются как прямой, так и косвенный теплообмен, они могут быть размещены в любом порядке.

Далее углеводороды в трубопроводе 36 могут быть направлены в реакционную зону 70 каталитического крекинга, которая может включать в себя реакторную систему флюид-каталитического крекинга (ФКК). Термически крекированный выходящий поток в трубопроводе 36 инжектируется через один или более инжекторов 72 сырья, расположенных вблизи нижней части лифт-реактора 73. Подаваемое в лифт-реактор сырье контактирует с горячим регенерированным катализатором, вводимым через J-образный изгиб 71. Катализатор, например, может быть катализатором на основе цеолита Y-типа, который может использоваться отдельно или совместно с другими катализаторами, такими как ZSM-5 или ZSM-11.

Тепло, необходимое для поддержания испарения подаваемого сырья, испаряющее любое дополнительное углеводородное сырье, вводимое в лифт-реактор 73 (не показано), и/или для поддержания или повышения температуры сырья до желаемой температуры реактора, например, в диапазоне от 500 до примерно 700°C, и для эндотермической теплоты (теплоты реакции) может обеспечиваться горячим регенерированным катализатором, поступающим из регенератора 77, а также реактором 1 пиролиза. Давление в лифт-реакторе 73, как правило, находится в диапазоне от примерно 1 бар изб. до примерно 5 бар изб. (0,1-0,5 МПа).

После того, как основная часть реакции каталитического крекинга завершена, смесь продуктов, паров неконвертированного сырья и отработанного катализатора поступает в двухступенчатую циклонную систему, помещенную в защитную оболочку 78 циклонов. Двухступенчатая циклонная система включает в себя первичный циклон 84 для отделения отработанного катализатора от паров. Отработанный катализатор выгружается в десорбер 89 через погружную трубу 85 первичного циклона. Тонкие частицы катализатора, унесенные с отделенными парами из первичного циклона 84, отделяются в циклоне 86 второй ступени. Собранный катализатор выгружается в десорбер 89 через погружную трубу 87. Пары из циклона 86 второй ступени отводятся через выпускное отверстие вторичного циклона, соединенное с пленум-камерой 91, и затем направляются к главной ректификационной колонне/газовой установке (не показана) по трубопроводу 93 паров реактора для получения продуктов, в том числе желаемых олефинов. При необходимости пары продукта дополнительно охлаждаются с помощью введения легкого рециклового газойля (LCO) или водяного пара через распределительный трубопровод 92 в качестве закалочных сред.

Отработанный катализатор, извлекаемый через погружные трубопроводы 85, 87, подвергается десорбции в десорбционном слое 89 для удаления пустотных паров (паров углеводородов, удерживаемых между частицами катализатора) с помощью контактирования в противотоке с водяным паром, вводимым в донную часть десорбера 89 через распределитель 100 водяного пара. Отработанный катализатор далее транспортируется в регенератор 77 через стояк 103 для отработанного катализатора и подъемный трубопровод 105. Вентиль-задвижка 107 отработанного катализатора, находящийся на стояке 103 для отработанного катализатора, используется для регулирования потока катализатора из десорбера 89 в регенера-

тор 77. Небольшая часть воздуха для горения может вводиться через распределитель 104, чтобы способствовать равномерной транспортировке отработанного катализатора.

Закоксованный или отработанный катализатор разгружается через распределитель 106 отработанного катализатора в центр плотного слоя 124 регенератора. Воздух для горения вводится с помощью распределителя 108 воздуха, расположенного в нижней части слоя 124 регенератора. Кокс, осаждающийся на катализаторе, сгорает далее в регенераторе 77 посредством реакции с воздухом для горения. Регенератор 77, например, может работать при температуре в диапазоне от примерно 640 до примерно 750°C и при давлении в диапазоне от примерно 1 бар изб. (0,1 МПа) до примерно 5 бар изб. (0,5 МПа). Катализаторная пыль, уносимая вместе с дымовым газом, собирается в циклоне 109 первой ступени и циклоне 121 второй ступени и разгружается в катализаторный слой регенератора через соответствующие погружные отводы 120, 122. Дымовой газ, выходящий из выпускного отверстия циклона 121 второй ступени, направляется в трубопровод 140 для дымового газа через пленум-камеру 23 регенератора для утилизации отходящего тепла ниже по потоку и/или получения энергии.

Первая часть регенерированного катализатора может отводиться по отводному трубопроводу 125 в бункер для регенерированного катализатора (БРК), который находится в сообщении по потоку с регенератором 77 и стояком 127 для регенерированного катализатора. Уровень слоя катализатора в БРК-бункере может колебаться вместе с уровнем слоя в регенераторе 77. Регенерированный катализатор затем транспортируется из БРК-бункера в лифт-реактор 73 через стояк 127 для регенерированного катализатора, который находится в сообщении по потоку с J-образным изгибом 71. Поток катализатора из регенератора 77 в лифт-реактор 73 может регулироваться вентилем-задвижкой 128, расположенным на стояке 127 для регенерированного катализатора. Отверстие вентиля-задвижки 128 меняется для регулирования потока катализатора для поддержания желаемой предельной температуры в лифт-реакторе 73.

В дополнение к водяному пару для подъема предусмотрена также инжекция потоков сырья, таких как С4 олефины и нефтяные или аналогичные внешние потоки, в качестве подъемных сред в J-образный изгиб 71 через газораспределитель 130, расположенный в Y-образной части, что позволяет осуществлять равномерную транспортировку регенерированного катализатора из J-образного изгиба 71 в лифт-реактор 73. J-образный изгиб 71 также может выступать в качестве реактора с плотным слоем для крекинга потоков С4 олефинов и нефти в легкие олефины в условиях, благоприятных для таких реакций, как например, WHSV от 0,5 до 50 ч<sup>-1</sup>, температура от 640 до 750°C и время пребывания от 1 до 10 с, например 1-9 с или 3-8 с. Диаметр или размер J-образного изгиба 71 может быть оптимизирован для достижения этих условий.

Регенератор 77 может работать в обычном режиме турбулентного потока, с поверхностной скоростью газа в диапазоне от 0,5 до 1,2 м/с при плотности слоя в диапазоне от 400 до 600 кг/м<sup>3</sup>. При необходимости, добавочный катализатор может вводиться по одному или более трубопроводам 142. Катализаторы, используемые в реакторе каталитического крекинга, могут быть одним катализатором или комбинацией цеолита Y-типа/катализатора ФКК и ZSM-5, или другими аналогичными катализаторами, такими как описанные в US 5043522 и US 5846402.

В некоторых вариантах осуществления жидкая фракция 50 или ее часть может подаваться в лифт-реактор 73 через форсунку для инжекции тяжелых углеводородов (не показана). Таким образом, более тяжелые углеводороды могут подвергаться каталитическому крекингу в лифт-реакторе, образуя дополнительные легкие углеводороды и увеличивая общую конверсию углеводородного сырья 20.

Как описано выше, варианты осуществления настоящего изобретения объединяют пиролиз с каталитическим крекингом. Осуществление реакции пиролиза первоначально с небольшим количеством водяного пара или без водяного пара, с низкой конверсией, обеспечивает улучшенное сырье для установки каталитического крекинга. Возможны различные способы подачи выходящих потоков термического крекинга в установку каталитического крекинга, такие как проиллюстрированные выше со ссылкой на фиг. 1 и 2.

В качестве другого примера, нефтяное сырье может быть выбрано в качестве углеводорода, перерабатываемого с помощью системы на фиг. 1 и 2, хотя может использоваться любой углеводород.

Нефтяное сырье предварительно нагревается в змеевиках предварительного подогрева сырья конвекционной секции. Затем она смешивается с разбавляющим паром. Количество пара может быть от нуля до максимального значения, что ограничивается свойствами катализатора каталитического крекинга. В некоторых вариантах осуществления используемое отношение водяного пара к маслу (мас./мас.) может быть в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,2. Разбавляющий пар может быть перегретым в конвекционной секции или нет. Обычно нефтяное сырье после смешивания с разбавляющим водяным паром полностью испаряется. Когда используются очень тяжелое сырье, такое как сырая нефть, неиспарившееся сырье может не направляться на дальнейшее испарение/перегрев, но может отводиться из конвекционной секции. Только испарившийся углеводород+водяной пар дополнительно перегреваются в конвекционной секции и затем направляются в радиантный змеевик.

Радиантная секция работает при относительно низкой жесткости. Поскольку жесткость термического крекинга низкая, можно использовать любую конструкцию радиантного змеевика. Фактически, может быть предпочтительным низкоселективный змеевик типа SRT-1, поскольку он недорог и будет

иметь высокую удельную производительность. Однако можно использовать любой радиантный змеевик. Температура на выходе из змеевика будет низкой, обычно ниже 800°C, и конверсия сырья будет составлять менее половины от типичных значений конверсии, встречающихся в случаях использования одиночной установки термического крекинга.

Максимальная температура на выходе змеевика для стадии пиролиза должна поддерживаться относительно низкой. Температуры на выходе из радиантных змеевиков (СОТ) могут составлять, например, менее 800°C. В некоторых вариантах осуществления, СОТ может находиться в диапазоне от примерно 550 до примерно 800°C, например от примерно 650 до примерно 750°C или от примерно 725 до примерно 775°C.

Когда используются более высокие температуры на выходе из змеевика, может вводиться более холодное сырье для охлаждения выходящего потока пиролиза до желаемой температуры перед каталитическим крекингом. Очень высокие температуры могут повлиять на рабочие характеристики катализатора каталитического крекинга. В зависимости от используемого катализатора температура сырья для каталитического крекинга должна быть выбрана соответствующим образом. Данная температура, в сочетании с регенерированным катализатором, подаваемым в лифт-реактор или реактор каталитического крекинга, должна быть достаточной для осуществления реакции каталитического крекинга.

Поскольку катализатор крекинга, как правило, не может подвергаться воздействию высоких температур, температуру на выходе из змеевика необходимо контролировать и регулировать. Если экономические соображения требуют более высоких температур, можно использовать промежуточный закалочный-испарительный аппарат или прямой теплообмен для охлаждения выходящего потока змеевика до требуемого уровня. В остальных случаях выходящий поток из установки термического крекинга (или установки пиролиза) может быть направлен в установку каталитического крекинга без дополнительной переработки. Продукты, выходящие из реактора пиролиза, не разделяются на компоненты до каталитического дегидрирования (в отличие от разделения на две или более части одинакового состава, например, через тройник для подачи в параллельные реакторы). Для облегчения потоков между стадией термического крекинга и стадией каталитического крекинга стадия термического крекинга может проводиться при более высоком давлении, чем стадия каталитического крекинга.

В принципе, может использоваться установка каталитического крекинга любого типа. В промышленности широко используется установка флюид-каталитического крекинга (ФКК). Она представляет собой лифт-реактор крекинга. Также может рассматриваться установка крекинга с псевдооживленным слоем. Также можно использовать реактор с уплотненным слоем. Катализатор дезактивируется быстро и, следовательно, его необходимо непрерывно или периодически регенерировать. В ФКК используется непрерывная регенерация. В реакторах с неподвижным слоем может использоваться периодическая регенерация. В данном примере поясняется система каталитического реактора, работающая с неподвижным слоем. Однако она не ограничивается неподвижным слоем, и может использоваться реактор любого типа. Поскольку катализатор быстро дезактивируется, требуется несколько реакторов с уплотненным слоем. Поскольку жесткость условий в установке термического крекинга является низкой, она будет работать месяцами, прежде чем потребуются очистка (декоксование). Из-за дезактивации катализатора распределение продуктов также будет меняться со временем. Чтобы свести к минимуму колебания в составе продукта, уплотненные слои могут работать в шахматном порядке (во времени) между началом крекинга и началом декоксования. Например, можно представить систему из 4-х реакторов, в которой 3 реактора используются для крекинга, а один реактор подвергается декоксованию. Первый реактор будет находиться в почти чистых условиях (катализатор с начальной активностью), второй реактор - при примерно 33% активности и третий реактор при примерно 67% цикла активности. Четвертый реактор, который достигает допустимого предела активности катализатора, выводится из эксплуатации и находится в стадии регенерации. Таким образом, когда 4-й реактор станет чистым, он займет место 1-ого реактора, и 1-ый реактор займет место прежнего 2-го реактора, и прежний 2-ой реактор будет играть роль прежнего 3-его реактора, а прежний 3-ий реактор будет подвергаться декоксованию. Этот цикл повторяется. Когда цикл не синхронизирован, могут потребоваться дополнительные запасные реакторы.

Когда используется ФКК или псевдооживленный слой, циклический режим отсутствует. В способе ФКК весь катализатор направляют в регенератор и рециркулируют. При использовании реактора с псевдооживленным слоем часть катализатора отводят и регенерируют, и направляют обратно в псевдооживленный слой. В реакторе с уплотненным слоем, обычным псевдооживленным слоем или в реакторе ФКК типа объемная скорость и циркуляция катализатора, а также другие ключевые параметры могут быть оптимизированы для крекинга выходящих потоков пиролиза, содержащих олефины. Когда используется реактор с неподвижным слоем, он может быть помещен в огневой нагреватель и/или может работать адиабатически. Теплота реакции будет диктовать наилучший режим работы и конструкцию. Часто огневая среда является предпочтительной, поскольку она более компактна. После каталитического реактора выходящие потоки могут быть закалены и продукты извлечены.

Существует множество коммерчески доступных катализаторов для каталитического крекинга. Может использоваться любой подходящий катализатор. Как правило, цеолит Y с добавками или без них используется для тяжелого сырья. ZSM-5 используется для нефти и более низкомолекулярного углево-



дородного сырья. Более высокая или оптимальная концентрация катализатора ZSM-5 в каталитической смеси является предпочтительной для достижения желаемого соотношения P/E в выходящих потоках. ZSM-5 селективно конвертирует высшие олефины в низшие олефины ( $C_3H_6$  и  $C_4H_8$ ). Однако можно использовать любой катализатор, пригодный для каталитического крекинга.

Типичный пример приведен в таблице для крекинга нефти. Выход "за один проход" определяется как выход, получаемый на выходе из реактора. Выход ценных химических продуктов рассчитывается после гидрирования ацетилена и MAPD и рециркуляции насыщенных C2, C3 и C4 в установку термического крекинга до полной выработки. Это представляет собой потенциал для производства ценных химических продуктов. Ценные химические продукты состоят из этилена, пропилена, бутадиена, бутена, бензола, толуола и C8 ароматических соединений.

Таблица. Расчетное распределение продуктов для объединенного крекинга нефти

Характеристики сырья			
Удельная плотность	0,693		
Точка начала кипения	34°C		
Точка кипения 50%	82,5°C		
Точка конца кипения	161°C		
Содержание парафинов	74,4% масс.		
Содержание нафтенов	17,1% масс.		
Содержание ароматических соединений	8,5% масс.		
Сравнение процессов	Только термический	Только термический	Термический+каталитический
Жесткость	Максимум олефинов	Максимум пропилена	Термически очень низкая
Выход за один проход, % масс.			
$H_2+CH_4$	15,3	12,95	11,9
$C_2H_4$	29,95	26,2	23,0
$C_2H_6$	3,25	3,5	6,0
$C_3H_6$	16,25	17,0	26,0
$C_3H_8$	0,3	0,35	3,9
C4	10,0	12,3	9,75
C5-C8	19,0	23,4	16,05
C9+ и другие	5,95	4,3	3,4
$C_2H_4+C_3H_6$	46,2	43,2	49,0
Отношение пропилена к этилену, масс./масс.	0,54	0,65	1,13
% БТК в C5-C8	67	47	64
Выход ценных химических продуктов	72,8	70,1	75,0

Когда нефть подвергается одному только термическому крекингу для режима максимума олефинов, температура на выходе из змеевика составляет около 840°C, в то время как для режима максимума пропилена она составляет около 820°C. Температура на выходе из змеевика зависит от конструкции. Для термического и каталитического крекинга в соответствии с описанными здесь вариантами осуществления температура на выходе из змеевика будет ниже 800°C, и в некоторых вариантах осуществления может быть ниже 750°C для термического реактора. Температура на выходе из реактора каталитического крекинга обычно будет ниже 700°C.

Хотя в данном примере использована нефть, может использоваться любой углеводород. Когда перерабатывается сырая нефть, предварительный нагрев сырья может испарять только углеводороды диапазона кипения нефти. Тяжелые (неиспарившиеся) углеводороды могут быть направлены на нефтеперерабатывающий завод для дальнейшей переработки (например, на ФКК или установку висбрекинга, и т.д.). В качестве альтернативы, они могут быть направлены в установку для отделения пиролизного жидкого топлива. Тяжелая нефть может быть отделена от легкой нефти, и одна только легкая нефть может быть отдельно подвергнута крекингу в отдельной реакторной системе (термической, а затем каталитиче-

ской). Или же тяжелая нефть может быть подвергнута крекингу в одной только установке каталитического крекинга. В некоторых вариантах осуществления более тяжелые компоненты могут быть поданы в лифт-реактор ниже по потоку от входа 72 для крекинга более тяжелых углеводородов при более низкой жесткости.

Все компоненты бензинового ряда (C5-400°F (204°C) с частичным гидрированием или без него (главным образом олефины и очень мало диолефинов) могут использоваться в качестве сырья в настоящем изобретении. В некоторых вариантах осуществления материал бензинового ряда может быть направлен на экстракцию БТК (экстракция бензола-толуола-ксилола) и рафинат может быть направлен в систему нагревателя крекинга, которая может включать термический крекинг с последующим каталитическим крекингом в соответствии с приведенными здесь вариантами осуществления.

Требуемый нагрев может быть комбинирован с огневыми нагревателями, используемыми для термического крекинга. Термический и каталитический крекинг могут происходить в одном и том же огневом нагревателе или в различных нагревателях. Каталитический крекинг может проходить адиабатически без огневого нагревателя, что может зависеть от сырья и типа катализатора. Как термический, так и каталитический реакторы могут быть подвергнуты декоксованию или регенерации катализатора методом декоксования с помощью водяного пара/воздуха. Только продукт каталитического крекинга идет на извлечение продукта. Выходящий поток декоксования может выпускаться наружу. Поскольку регенерация катализатора осуществляется с помощью процессов с неподвижным слоем, в продуктах отсутствует NOx или кислород. Поэтому секция извлечения является простой. Если необходимо снизить температуру на входе в каталитический реактор, для снижения температуры можно использовать свежее сырье.

Выходящий поток углеводородов из реакторов каталитического крекинга может быть подвергнут надлежащему разделению и извлечению олефинов и диенов. Например, одна или более перегонных колонн могут использоваться для разделения выходящего потока реактора каталитического крекинга на две или более фракции, такие как фракция водорода, фракция метана, фракция C2, фракция этилена, фракция этана, фракция C3, фракция пропилена, фракция пропана, фракция C4, фракция бутадиена, фракция бутена, фракция бутана и/или фракция, содержащая C5+. При необходимости, часть или вся фракция (фракции), содержащие C5+, могут быть рециркулированы для дальнейшего крекинга с получением дополнительных целевых продуктов.

Как описано выше, приведенные здесь варианты осуществления объединяют термический и каталитический крекинг. Термический крекинг является неселективным процессом, который зависит от парциального давления углеводородов, времени пребывания и температуры. Каталитические процессы являются селективными, однако не могут дать высокий выход этилена, но могут давать высокий выход пропилена. Описанные здесь варианты осуществления объединяют термический и каталитический крекинг новым образом с получением высокого выхода как этилена, так и пропилена.

Хотя описание изобретения включает ограниченное число вариантов осуществления, специалистам в данной области, использующим преимущества данного изобретения, будет ясно, что могут быть разработаны и другие варианты осуществления, которые не выходят за пределы объема настоящего изобретения. Соответственно, объем изобретения должен ограничиваться только прилагаемой формулой изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения олефинов и/или диенов, включающий в себя термический крекинг углеводородсодержащего сырья, содержащего углеводороды C5+, с образованием выходящего потока крекированных углеводородов, содержащего смесь олефинов и парафинов, при этом конверсия углеводородов в углеводородсодержащем сырье составляет от 25 до 35 мол.%; и каталитический крекинг выходящего потока крекированных углеводородов с образованием каталитически крекированного выходящего потока, содержащего дополнительные олефины и/или диены; где выходящий поток крекированных углеводородов не разделяют до стадии каталитического крекинга.
2. Способ по п.1, в котором термический крекинг осуществляют в реакторе пиролиза, при этом выходящий поток крекированных углеводородов, извлеченный из реактора пиролиза, имеет температуру в диапазоне от примерно 550 до примерно 800°C.
3. Способ по п.2, дополнительно включающий охлаждение выходящего потока крекированных углеводородов путём непосредственного или косвенного теплообмена до температуры в диапазоне от примерно 550 до примерно 750°C перед каталитическим крекингом выходящего потока крекированных углеводородов.
4. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, дополнительно включающий разделение выходящего потока крекированных углеводородов на одну или более фракций, выбранных из фракции водорода, фракции метана, фракции C2, фракции этилена, фракции этана, фракции C3, фракции пропилена, фракции пропана, фракции C4, фракции бутадиена, фракции бутена, фракции бутана и фракции, содержащей C5+.

5. Способ по любому одному из предшествующих пунктов, дополнительно включающий смешивание водяного пара, диоксида углерода и/или азота с углеводородсодержащим сырьем с образованием разбавленной сырьевой смеси.

6. Способ по п.5, в котором разбавленная сырьевая смесь имеет отношение водяного пара к углеводороду в диапазоне от примерно 0,05 до 0,2 по массе.

7. Способ по любому из пп.1-5, в котором термический крекинг включает нагревание углеводородного сырья в конвекционной зоне реактора пиролиза с образованием нагретой углеводородной смеси;

смешивание нагретой углеводородной смеси с водяным паром с образованием смешанного сырья, имеющего отношение водяного пара к углеводороду в диапазоне от 0,04 до 0,2;

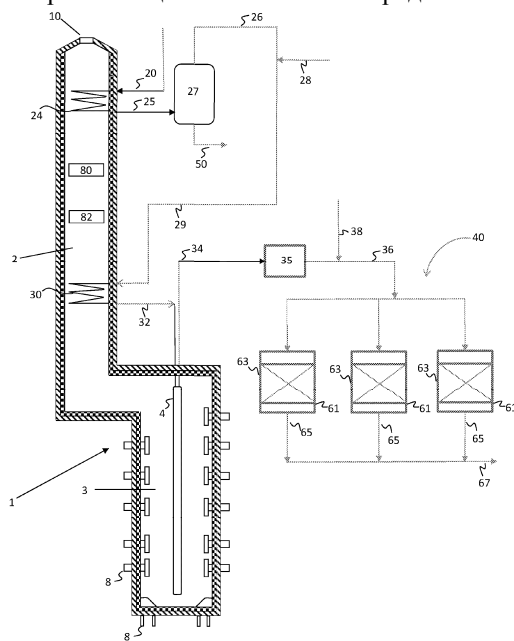
нагревание смешанного сырья в конвекционной зоне реактора пиролиза и реакцию смешанного сырья в радиантной зоне реактора пиролиза с конверсией части углеводородов с получением выходящего потока крекированных углеводородов, содержащего смесь олефинов и парафинов,

в котором каталитический крекинг включает

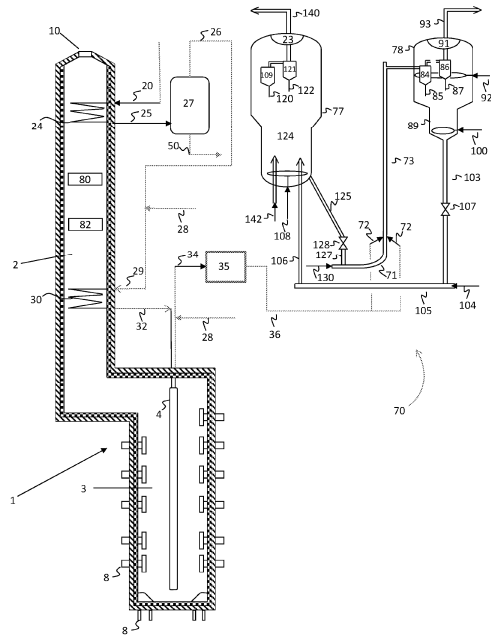
подачу всего выходящего потока крекированных углеводородов в реакционную зону каталитического крекинга для каталитического крекинга выходящего потока крекированных углеводородов с образованием выходящего потока каталитически крекированных углеводородов, содержащего дополнительные олефины и/или диены.

8. Способ по п.7, в котором реакционная зона каталитического крекинга включает в себя лифт-реактор, способ дополнительно включает подачу фракции нефти в лифт-реактор.

9. Способ по п.7, в котором реакционная зона каталитического крекинга содержит два или более неподвижных слоев, параллельно работающих в шахматном порядке.



Фиг. 1



Фиг. 2