



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101824337 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 200910262425. 9

(22) 申请日 2009. 12. 18

(30) 优先权数据

0807270 2008. 12. 18 FR

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 J · 弗斯特拉特 H · 杜洛特

F · 伯顿西尼 E · 桑彻茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 段晓玲 林森

(51) Int. Cl.

C10G 67/02 (2006. 01)

C10G 45/08 (2006. 01)

C10G 47/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007090024 A1, 2007. 04. 26, 第2页第15段, 第3页第25段.

US 2005211603 A1, 2005. 09. 29, 全文.

US 2004055934 A1, 2004. 03. 25, 第2页第25-31段, 第4页第55-57, 60段, 第8页第119段.

US 6156695 A, 2000. 12. 05, 全文.

US 2006060503 A1, 2006. 03. 23, 全文.

CN 1322217 A, 2001. 11. 14, 全文.

Furimsky. Review Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. 《Applied Catalysis A: General》. 1998, 第171卷 177-206.

Mohan S. Rana, et al.. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua. 《Fuel》. 2006, 第86卷 1216-1231.

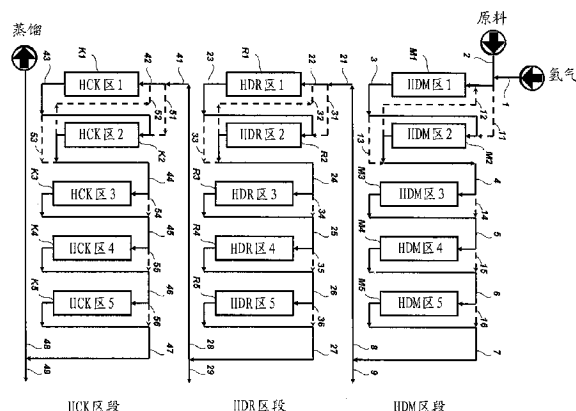
审查员 袁凡

(54) 发明名称

使用含有 200PPM (重量) - 2WT% 的沥青质的原料的包括可切换反应器的加氢裂化方法

(57) 摘要

本发明涉及具有 200ppm (重量) 到 2wt% 的沥青质和 / 或大于 10ppm (重量) 的金属的烃原料的加氢裂化方法, 该方法包括在含有加氢脱金属催化剂和任选的加氢脱氮催化剂的至少 2 个可切换反应区中的加氢脱金属处理, 然后是降低有机氮含量的加氢精制处理, 接着是固定床加氢裂化处理和蒸馏步骤。



1. 含有 200ppm 至 2wt% 的沥青质和 / 或大于 10ppm (重量) 的金属的烃原料的加氢裂化方法, 其中

- 该原料在 300℃ -450℃ 下, 在 50-300 巴的总压力下, 和在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢 / 烃比率下进行加氢脱金属处理, 该处理是在至少 2 个可切换的反应器中进行, 各反应器含有至少一种加氢脱金属催化剂和任选含有加氢脱氮催化剂, 这些反应器串联排列以便按照周期方式来使用, 该周期方式在于相继重复以下所定义的步骤 b) 和 c) :

a) 一个步骤, 在该步骤中这些反应器全部一起使用一段持续时间, 该时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应器其中的一个时所经历的时间,

b) 一个步骤, 在该步骤中这些反应器中的至少一个是旁通的并且该反应器所包含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换,

c) 一个步骤, 在该步骤中这些反应器全部一起使用, 可切换反应器 - 经过在先步骤的过程之后这些反应器的催化剂已经被再生和 / 或替换 - 在它们的初始位置上再连接或在可切换反应器之中的另一个位置上再连接, 并且该步骤所进行的持续时间至多等于减活和 / 或堵塞这些可切换反应器其中的一个所经历的时间,

- 然后, 至少部分地脱金属和任选地部分地脱氮的排出物的至少一部分, 在含有至少一种加氢处理催化剂的加氢精制区段中进行加氢精制, 以便将有机氮含量降低到低于 20ppm (重量), 该加氢精制是在 300℃ -450℃ 的温度下, 在 50-300 巴的总压力下, 在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢 / 烃比率下进行的,

- 然后至少部分地脱氮的排出物的至少一部分在包含有至少一种负载型固定床加氢裂化催化剂的加氢裂化区段中, 在 300℃ -450℃ 的温度下, 在 50-300 巴的总压力下, 以及在 $300\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $3,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢 / 烃比率下进行加氢裂化,

- 然后加氢裂化排出物的至少一部分通过常压蒸馏法进行蒸馏以便获得至少一种瓦斯油馏分, 石脑油馏分和常压渣油, 该渣油任选至少部分地真空蒸馏以获得至少一种减压馏分油和减压渣油。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中可切换反应器 - 它的催化剂已经再生和 / 或替换 - 再连接以便处于一系列的可切换反应器中的相对于原料流动方向的最后位置。

3. 根据前述权利要求中一项的方法, 其中该方法根据下列备选方案中的一种来操作 :

- 加氢精制和加氢裂化区段包括可切换的反应器 ;

- 全部所述区段包括可切换反应器和可旁通的反应器或催化床 ;

- 加氢脱金属区段包括可切换反应器以及至少一个可旁通的反应器或催化床 ; 加氢精制和加氢裂化区段由可旁通的反应器或催化床组成 ;

- 加氢脱金属区段仅仅包括可切换反应器且加氢精制和加氢裂化区段包括单个非旁通的反应器或催化床。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中加氢脱金属区段和 / 或加氢精制区段用 2 种或更多种加氢脱金属催化剂和 / 或分别地加氢精制催化剂的序列来操作, 该催化剂的平均直径在原料的流动方向上减少。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中加氢脱金属区段和 / 或加氢精制区段用 2 种或更多种加氢脱金属催化剂和 / 或加氢精制催化剂的序列来操作, 该催化剂的活性在原料的流动方向上提高。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中加氢脱金属区段的每一个可切换反应器含有加氢脱金属催化剂和加氢脱氮催化剂。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中加氢脱金属和加氢精制区段用包括至少两种催化剂的催化体系操作,所述至少两种催化剂一种用于加氢脱金属和另一种用于加氢精制,

- 所述催化剂包括:至少一种由多孔耐火氧化物组成的载体;至少一种 VIB 族金属;和至少两种 VIII 族金属,其中的一种是称作 VIII-1 的主要促进剂和另一种或多种称作助促进剂 VIII-i,其中 i 是在 2 和 5 之间,并且在这些催化剂中, VIII 族元素按照由在 0.5 和 0.85 之间的原子比 $[VIII-1/(VIII-1+\dots+VIII-i)]$ 所定义的比例存在,且至少一种加氢脱金属催化剂和至少一种加氢精制催化剂具有相同的原子比;

- 加氢脱金属催化剂具有 VIB 族金属的三氧化物相对于催化剂总质量而言介于 2-9wt% 的 VIB 族金属含量,以及 VIII 族金属含量的总和是 VIII 族金属的氧化物相对于催化剂的总质量而言在 0.3-2wt% 的范围内,

- 加氢精制催化剂具有 VIB 族金属的三氧化物相对于催化剂的总质量而言严格地高于 9wt% 和低于 17wt% 的 VIB 族金属含量,以及 VIII 族金属含量的总和是 VIII 族金属的氧化物相对于催化剂的总质量而言严格地高于 2wt% 和低于 5wt%。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中该催化体系是在加氢脱金属区段的第一个可切换的入口反应器上和在加氢精制区段的第一个入口反应器或第一个入口催化床上使用。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中加氢精制区段一般包括可旁通的一个或多个反应器或可旁通的一个或多个催化床,这些反应器或催化床处于含有该催化体系的反应器或催化床的下游,并且它们含有具有比催化体系的金属含量更高的金属含量的一种或多种催化剂。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中,在加氢裂化之前,对该排出物进行气体的分离。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在加氢裂化催化剂上进入的排出物具有低于 10ppm(重量)的有机氮含量和低于 200ppm(重量)的沥青质含量。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中常压渣油和 / 或瓦斯油馏分和 / 或减压馏分油的至少一部分再循环到加氢脱金属区段和 / 或到加氢裂化区段和 / 或到加氢精制区段。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中减压渣油的至少一部分再循环到加氢裂化区段和 / 或到加氢精制区段。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中相对于进入该区段的新鲜原料,常压渣油和 / 或瓦斯油和 / 或减压馏分油的再循环量占 1-60wt%。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中原料脱金属,然后在反应器或催化床 K 中加氢精制和加氢裂化以及排出物在常压蒸馏中至少部分地蒸馏,所获得的常压渣油在与反应器或催化床 K 不同的含有至少一种加氢裂化催化剂的反应器或催化床 K' 中至少部分地加氢裂化,和所获得的排出物在蒸馏区中至少部分地蒸馏。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中原料是减压馏分油和 / 或脱沥青油。

17. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中原料是减压馏分油和 / 或脱沥青油,它单独或与从转化装置获得的排出物混合。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在该方法的这些催化床中的至少一个的入口处注入初沸点在 140℃ 和 260℃ 之间和终沸点在 300℃ 和 440℃ 之间的至少一种瓦斯油或初沸点在 300℃ 和 450℃ 之间和终沸点在 400℃ 和 600℃ 之间的重循环油 HCO。

19. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中相对于进入该区段的新鲜原料, 常压渣油和 / 或瓦斯油和 / 或减压馏分油的再循环量占 5-25wt %。

20. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中相对于进入该区段的新鲜原料, 常压渣油和 / 或瓦斯油和 / 或减压馏分油的再循环量占 10-20wt %。

21. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在运行的第一反应器或催化床的入口处注入初沸点在 140℃和 260℃之间和终沸点在 300℃和 440℃之间的至少一种瓦斯油或初沸点在 300℃和 450℃之间和终沸点在 400℃和 600℃之间的重循环油 HCO。

使用含有 200PPM(重量)-2WT%的沥青质的原料的包括可切 换反应器的加氢裂化方法

[0001] 本发明涉及原料的精炼和转化,该原料是重质烃级分,它尤其含有含硫的,含氮的和含金属的杂质。有利地,这些是减压馏分油(vacuumdistillate)和脱沥青油,作为单独或混合的(烃)原料。液体原料含有至少 200ppm(重量)和至多 2wt%的比例的沥青质,和/或大于 10ppm(重量)的金属(一般镍和钒)。

[0002] 专利FR 2 840 621描述了含有至少 20%(体积)和常常至少 80%(体积)的沸点高于 340°C的化合物的典型原料的加氢裂化方法。优选,这些典型的原料具有高于 340°C,和更好高于 370°C的沸点 T5,即 95%的在原料中存在的化合物具有高于 340°C和更好高于 370°C的沸点。在普通方法中处理的烃原料的氮含量通常高于 500ppm(重量)。一般,硫含量是在 0.01-5wt%之间和金属含量低于 5ppm(重量)。沥青质含量低于 200ppm(重量)。原料纯度限制条件是由所使用的催化床的稳定性所强加的,以便能够遵守约 3 年的经济上有利的运行时间。

[0003] 处理的原料是,例如减压馏分油,脱沥青油,从芳烃抽提装置得到的原料,油基,等等。

[0004] 这一类型的原料因此目前在固定床方法中处理。在这些固定床方法中,原料通过在一个或多个反应器中的多个串联排列的催化床,第一个催化床或第一批多个床用作保护床并用于在其中首先进行原料的加氢脱金属(HDM)以及加氢精制的一部分,接下来的催化床或多个床用于进行原料的深度加氢精制(HDR),和尤其加氢脱氮(HDN)和加氢脱硫(HDS),然后在最后一个催化床或多个床中加氢裂化该原料。在最后的催化床之后引出的排出物然后分馏,生产各种石油馏分。

[0005] 提倡的方法因此在于在加氢裂化区段(使用沸石型的、无定形的或混合的催化剂)的上游使用用于在低酸性无定形催化剂上的加氢精制的区段。

[0006] 尽管使用最佳的催化体系,已经注意到大大减少操作持续时间的可能性,当使用含有大于 200ppm(重量)的沥青质和/或大于 10ppm(重量)的金属的原料时。实际上,该催化剂快速负载金属并因此减活。这导致在脱金属和脱沥青性能指标上的下降,导致加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂的加速减活。为了补偿这一减活,温度能够被提高,但这促进焦炭的形成和原料损失的增加。这意味着加氢裂化装置必须至少每 6 个到 10 个月停机以便替换减活或堵塞的催化床;这一替换操作能够持续一个月以上,因此降低了该装置的运行系数。

[0007] 一般来说,具有高于 200ppm(重量)的沥青质含量的原料,如重质脱沥青油和来自热和/或加氢转化过程如在固定床中(例如 Hyvahl)、在沸腾床中(例如 H-Oil)或在淤浆模式中(例如 HDH+)渣油的加氢转化过程的减压馏分油,的处理需要一致的预处理。

[0008] 根据现有技术,这一类型的原料处理将导致每小时体积速率(HVR)或一般来说该过程的操作条件如温度和氢气分压水平的独立和/或累积的改进。操作条件和/或过程的设计的这些改进将对于为了遵守工业过程的相同运行时间所带来的成本支出和运转成本有主要影响作用。

[0009] 本发明建议省去操作条件的此类变化,同时遵守加氢裂化过程(它等同于加氢裂化的典型原料处理)的运行时间。

[0010] 在专利 EP 1,343,857 中,它涉及从馏出物到渣油的各种原料的处理,金属含量一般是 1-1500ppm(重量)和对于渣油的情况沥青质含量能够超过 2wt%。该处理在于加氢脱金属(HDM)且后面有加氢脱硫(HDS),其中在 HDM 区段之前有至少两个 HDM 型和可再生、负载催化剂的保护区。在保护区的催化剂的就地再生之后,保护区按照与最初(在本文件中称作“简单”的模式)相同的方式或按照不同的顺序(在本文件中称作“交换”的模式)进行再连接。

[0011] 本发明允许含有大大高于普通技术参数的各种含量的那些原料的直接处理;这些原料可以单独处理或以混合物形式处理,同时维持普通的运行时间。

[0012] 能够根据本发明处理的原料通常含有至少 200ppm(重量)和至多 2wt%的沥青质,和/或大于 10ppm(重量)的金属(镍和钒)。

[0013] 这些原料的催化加氢裂化的目的都是精炼,即充分地减少它们的金属、硫、氮和其它杂质的含量,而同时改进氢与碳(H/C)比率和同时将它们或多或少部分地转化成轻质馏分,其中所获得的各种排出物能够用作高质量汽油、瓦斯油和燃料油的生产用的基料,或用作其它精炼装置如减压馏分油的催化裂化或渣油的催化裂化的原料。

[0014] 由具有高沥青质含量的这些原料的催化加氢裂化所引起的问题是复杂的:一方面,在这些原料中所含的含氮化合物大大地抑制实际加氢裂化催化剂(一般为沸石型、无定形或混合型催化剂)的催化活性;另一方面,在这些原料中所含的沥青质和金属以焦炭和金属硫化物的形式逐渐沉积在催化剂上,并且快速地减活和堵塞该催化系统;这意味着该系统需要停机以对它进行替换。另外,这些产品抑制加氢脱氮(HDN)反应。

[0015] 这一类型的原料的催化加氢裂化方法因此需要设计以便允许在没有停止该装置的情况下有尽可能长时间的操作运行,目标是实现 3 年的操作运行时间。

[0016] 已经发现,本发明的方法能够允许在有高的加氢精制和加氢裂化性能指标的情况下运行时间显著地延长,同时维持产品的稳定性。

[0017] 本发明的方法用固定床加氢裂化催化剂操作。含有至少 200ppm(重量)和至多 2wt%的沥青质和/或大于 10ppm(重量)的金属(一般镍和钒)的重质烃原料在加氢脱金属区段中处理,然后在深度加氢精制区段(deephydrorefining section)中处理,接着在实际的加氢裂化区段中处理。

[0018] 更具体地说,本发明涉及含有 200ppm(重量)至 2wt%的沥青质和/或大于 10ppm(重量)的金属的烃原料的加氢裂化方法,其中

[0019] - 该原料在 300℃-450℃下,在 50-300 巴的总压力下,和在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢/烃比率下进行加氢脱金属处理,该处理是在至少 2 个可切换的反应区中进行,各反应区含有至少一种加氢脱金属催化剂和任选含有加氢脱氮催化剂,

[0020] - 然后,至少部分地脱金属和任选地部分地脱氮的排出物的至少一部分,在含有至少一种加氢处理催化剂的加氢精制区段中进行加氢精制以便将有机氮含量降低到低于 20ppm(重量),该加氢精制是在 300℃-450℃的温度下,在 50-300 巴的总压力下,在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢/烃比率下进行的,

[0021] - 然后至少部分地脱氮的排出物的至少一部分在含有至少一种固定床加氢裂化催

化剂的加氢裂化区段中,在 300℃ -450℃下,在 50-300 巴的总压力下,以及在 300Nm³/m³ 和 3,000Nm³/m³ 之间的氢 / 烃比率下进行加氢裂化,

[0022] - 然后加氢裂化排出物的至少一部分通过常压蒸馏法进行蒸馏以便获得至少一种瓦斯油馏分,石脑油馏分和常压渣油,该渣油任选至少一部分地真空蒸馏以获得至少一种减压馏分油和减压渣油。

[0023] 有利的是在适合于各类型反应的操作条件下使用与各类型的反应(在各区段中)相适应的特定催化剂。

[0024] 原料

[0025] 能够根据本发明进行处理的进入到 HDM 区段中的原料通常含有至少 200ppm(重量)(常常至少 300ppm,或甚至至少 500ppm,或至少 1,000ppm)和至多 2wt% 的沥青质(常常至多 1wt%),和 / 或大于 10ppm(重量)的金属(一般大于 10ppm(重量)的 Ni+V)。

[0026] 这些是尤其含有含硫、含氮、含氧和含金属(最常常镍和钒)的杂质的烃级分。本发明的方法特别适合于脱沥青油和减压馏分油,单独或以混合物形式使用,但是与上述沥青质和金属标准对应的其它原料也是合适的。这些其它原料可以是例如原料的混合物。因此,该原料(最常常减压馏分油(VGO)和 / 或脱沥青油(DAO))能够与从转化装置获得的排出物混合。

[0027] 更具体地说,这些外部原料(来源于其它装置,例如热裂化装置,催化裂化装置,焦化装置和 / 或煤炭液化装置)能够被添加到新鲜原料中并在根据本发明的方法中处理,前提条件是混合物对应于上述沥青质和 / 或金属标准。

[0028] 加氢脱金属(HDM)区段

[0029] 加氢脱金属区段接收需要处理的原料,该原料依据它的沥青质和金属含量是按照以上所定义。

[0030] 为了进行该加氢脱金属,理想的加氢脱金属催化剂必须能够处理原料的沥青质,同时具有与高金属保留能力相关的高度脱金属能力和高度耐焦化性能。通常使用的催化剂含有沉积在无定形载体(最常常氧化铝)上的 VIII 族和 VIB 族金属,并且具有或高或低的大孔隙容积,这取决于所要处理的原料的杂质含量(沥青质,金属,等等)。本申请人已开发了在特殊大孔隙载体上的这一类型的催化剂,如描述在例如专利 EP-B-98764,EP-B-113297 和 EP-B-113284 中的那些催化剂,它们为申请人精确给出了为了进行这些转化所需要的用量:

[0031] - 至少 10%到 95%的脱金属率;

[0032] - 高于 5%的总孔隙容积的大孔隙容积(直径> 25nm 的孔隙);

[0033] - 相对于新催化剂的重量来说一般高于 10%的金属保留能力,允许获得更长的操作运行时间;

[0034] - 甚至在高于 390℃的温度下的高度耐焦化性能;这有助于延长运行的持续时间,该时间常常受到原料损失的增加和由于焦炭产生引起的活性损失所限制。

[0035] HDM 区段的有效催化剂能够从所属技术领域的专业人员已知的供应商购买,尤其和与原料的特性相关,例如由 AXENS 公司销售的催化剂 HMC841、HMC845、HMC945、HMC868、HF858、HM848。

[0036] 按照特别有利的方式,加氢脱金属区段包括 2 种或 2 种以上 HDM 催化剂的序列,该

催化剂的平均直径在原料的流动方向上会下降。换句话说,具有最高平均直径的催化剂接收原料,和原料通过具有越来越低的平均直径的催化剂。

[0037] 有利地,通过改进该基质(通过尤其改变所使用的载体,孔隙率,比表面积,等等)和/或催化剂配方(通过尤其改变活性金属,活性金属含量,掺杂剂的类型,掺杂剂含量,等等),HDM 区段的各种催化剂也具有不同的活性。

[0038] 有利地,HDM 区段用 2 种或 2 种以上加氢脱金属催化剂的序列来操作,该催化剂的活性在原料的流动方向上会提高。换句话说,最小活性的催化剂接收该原料,和该原料通过越来越高活性的催化剂。

[0039] 有利地,为了改进脱氮作用,加氢脱金属区段的可切换反应区中的每一个含有加氢脱金属催化剂和加氢脱氮催化剂。

[0040] 非常有利地,本发明建议为 HDM 和 HDR 反应区使用特殊的催化体系(在本文件中称作“分级(grading)”),该特殊的催化体系将与深度加氢精制区段相关联更加详细地描述。

[0041] 该 HDM 区段能够被分成多个反应区。该术语“反应区”指一个或多个反应器或位于单个反应器中的一个或多个催化床。术语“可切换的反应区”指至少两个可切换的反应器。在本文中,不可切换的可旁通的区将被称作“可旁通的反应区”。

[0042] 在本发明的方法中,该 HDM 区段包括至少 2 个可切换的反应区,任选后面有一个或多个精制 HDM 反应区。

[0043] 有利地,该 HDM 区段是由含有至少一个催化剂床的至少 2 个可切换的反应区组成,该催化剂床同时进行加氢脱金属和进行加氢脱氮的一部分。

[0044] 根据本发明,该原料是在至少 2 个加氢脱金属可切换的反应区中处理,各反应区含有至少一种加氢脱金属催化剂,和任选含有脱氮催化剂,且串联排列以便以周期方式使用,该周期方式在于相继重复以下所定义的步骤 b) 和 c):

[0045] a) 一个步骤,在该步骤中这些反应区全部一起使用一段持续时间,该时间至多等于减活和/或堵塞这些反应区其中的一个时所经历的时间,

[0046] b) 一个步骤,在该步骤中可切换反应区中的至少一个是旁通的并且该反应区所含的催化剂被再生和/或被新鲜的或再生的催化剂替换,

[0047] c) 一个步骤,在该步骤中这些反应区全部一起使用,这些反应区 - 经过在先步骤的过程之后这些反应区的催化剂已经被再生和/或替换 - 是在它们的初始位置上再连接(已知为“简单”模式)或在可切换的反应区之中的另一个位置上再连接(已知为“交换”模式),并且该步骤所进行的持续时间至多等于减活和/或堵塞这些反应区其中的一个所经历的时间。

[0048] 优选,HDM 区段与反应区按照交换模式操作,其中反应区 - 它的催化剂已经替换或再生 - 进行再连接,以便处于在 HDM 区段的一系列可切换反应区中的最后位置(在原料的流动方向上)。这一有利的前提条件允许该装置的运行系数和该方法的运行时间得到改进。

[0049] 根据另一个实施方案,该 HDM 区段包括并联的至少 2 个反应区,它的一部分在运转当中而另一部分进行催化剂再生或替换;该方法通常仅仅在这些反应区的一部分上运行。

[0050] 根据有利的前提条件,任选与先前的前提条件相结合,可切换的反应区和/或精制 HDM 反应区中的每一个也含有至少一种加氢脱氮催化剂。该加氢脱氮催化剂可以与深度

加氢精制区段的催化剂相同或不同。该加氢脱氮催化剂在下面在深度加氢精制区段中进行描述。

[0051] 进行 HDM 的操作条件一般是在 300℃ 和 450℃ 之间, 优选在 360℃ 和 420℃ 之间的温度, 在 50-300 巴之间, 优选在 80-180 巴之间的总压力下, 和在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间, 优选在 $500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $1,500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢与烃比率。各 HDM 反应区的操作的条件可以彼此不同。

[0052] 加氢精制 (HDR) 区段

[0053] 从 HDM 区段获得的排出物的至少一部分 (和一般全部) 被送去 HDR 区段。一般, 它在没有分离气相的情况下立即送去, 但是分离, 例如闪 蒸分离, 是容易想到的。

[0054] HDR 区段包括含有至少一种加氢精制催化剂的至少一个反应区, 该催化剂优选具有高的加氢脱氮活性。

[0055] 按照与 HDM 区段相同的方式, 有可能提供多个的反应区。一个或多个反应区然后能够被断开以便替换或再生它们所含的催化剂并且通过使用以上所述的程序以简单模式或以交换模式再连接。

[0056] 为了促进加氢精制 (主要地 HDS 和 HDN), 催化剂必须具有高的氢化能力以便深度精炼该产品: 脱氮, 脱硫, 和任选进行脱金属并降低沥青质含量。该加氢精制催化剂能够选自于通常用于这一领域中的催化剂。该加氢精制催化剂能够优选地包括基质, 至少一种选自于元素周期表的 VIB 族和 VIII 族的元素中的加氢-脱氢元素 (hydro-dehydrogenatingelement)。

[0057] 该基质能够由化合物组成, 单独或以混合物使用, 如氧化铝, 卤化氧化铝, 硅石, 硅石-氧化铝, 粘土 (例如选自天然粘土如高岭土或膨润土), 氧化镁, 二氧化钛, 氧化硼, 二氧化锆, 磷酸铝, 磷酸钛, 磷酸锆, 煤炭, 铝酸盐。优选使用含有氧化铝的基质, 该氧化铝是所属技术领域的专业人员已知的全部那些形式, 和甚至更优选氧化铝, 例如 γ 氧化铝。

[0058] 加氢-脱氢元素能够选自于元素周期表的 VIB 族和非贵金属 VIII 族的元素。优选, 加氢-脱氢元素选自钼, 钨, 镍和钴。更优选, 加氢-脱氢元素包括至少一种 VIB 族元素和至少一种非贵金属 VIII 族元素。该加氢-脱氢元素能够例如包括至少一种 VIII 族元素 (Ni, Co) 与至少一种 VIB 族元素 (Mo, W) 的结合物。

[0059] 优选, 该加氢精制催化剂进一步包括沉积在该催化剂上的并且选自磷、硼和硅的至少一种掺杂元素。尤其, 该加氢精制催化剂能够包括, 作为掺杂元素, 硼和 / 或硅, 任选还有磷。硼, 硅和磷含量一般是在 0.1-20wt% 之间, 优选 0.1-15wt% 之间, 更优选在 0.1-10wt% 之间。

[0060] 加氢精制催化剂能够有利地包括磷。这一化合物为加氢精制催化剂尤其提供两个主要优点, 第一个优点是以下事实: 更容易制备该催化剂, 尤其在加氢-脱氢元素的浸渍过程中, 例如从含镍和含钼的溶液制备。由这一化合物获得的第二个优点是催化剂的加氢活性的提高。

[0061] 加氢精制催化剂能够进一步包括至少一种 VIIA 族元素 (氯、氟是优选的) 和 / 或至少一种 VIIB 族元素 (锰是优选的), 任选至少一种 VB 族元素 (铌是优选的)。

[0062] 在优选的加氢精制催化剂中, VIB 族和 VIII 族金属氧化物的总浓度是在 2% (优选 5%) 和 40wt% 之间, 优选在 3% (优选 7%) 和 30wt% 之间, 以及在 VIB 族金属 (或金

属类)与 VIII 族金属(或金属类)之间以金属氧化物表达的重量比是在 20 和 1.25 之间,优选在 10 和 2 之间。氧化磷 P_2O_5 浓度能够低于 15wt%,优选低于 10wt%。优选的载体是氧化铝或含有 5-95%的 SiO_2 的硅石-氧化铝,单独使用或与沸石混合使用。

[0063] 在包括硼和/或硅优选硼和硅的另一种加氢精制催化剂中,该催化剂一般包括,按照相对于催化剂的总质量,

[0064] -1-99%,优选 10-98%和更优选 15-95%的至少一种基质,

[0065] -3-60%,优选 3-45%和更优选 3-30%的至少一种 VIB 族金属,

[0066] -任选的 0-30%,优选 0-25%和更优选 0-20%的至少一种 VIII 族金属,

[0067] -0.1-20%,优选 0.1-15%和更优选

[0068] -0.1-10%的硼和/或 0.1-20%,优选 0.1-15%和更优选 0.1-10%的硅,

[0069] -任选,0-20%,优选 0.1-15%和更优选 0.1-10%的磷,和

[0070] -任选,0-20%,优选 0.1-15%和更优选 0.1-10%的选自 VIIA 族的至少一种元素,例如氟。

[0071] 在另一种加氢精制催化剂中,该催化剂包括:

[0072] -在 1-95wt%(氧化物%)之间的至少一种基质,优选氧化铝,

[0073] -在 5-40wt%(氧化物%)之间的至少一种 VIB 族和非贵金属 VIII 族元素,

[0074] -在 0-20%之间,优选在 0.1-20wt%(氧化物%)的选自磷、硼、硅中的至少一种促进剂元素,

[0075] -在 0-20wt%(氧化物%)之间的至少一种族 VIIB 元素(例如锰),

[0076] -在 0-20wt%(氧化物%)之间的至少一种 VIIA 族元素(例如氟,氯),知

[0077] -在 0-60wt%(氧化物%)之间的至少一种族 VB 元素(例如铌)。

[0078] 一般,优选的是具有下列原子比的加氢精制催化剂:

[0079] -0-1 的 VIII 族金属/VIB 族金属原子比,

[0080] -当存在 B 时,在 0.01-3 范围的 B/VIB 族金属原子比,

[0081] -当存在 Si 时,在 0.01-1.5 范围的 Si/VIB 族金属原子比,

[0082] -当存在 P 时,在 0.01-1 范围的 P/VIB 族金属原子比,和

[0083] -在 0.01-2 范围的 VIIA 族元素/VIB 族金属原子比。

[0084] 特别优选的加氢精制催化剂是担载在氧化铝上的 NiMo 和/或 NiW 催化剂,以及担载在氧化铝上的被磷、硼、硅和氟中的至少一种元素掺杂的 NiMo 和/或 NiW 催化剂。

[0085] 因此在加氢精制步骤(也称作加氢处理步骤)中使用前面所述的加氢精制催化剂。

[0086] 本申请人也已经开发这一类型的催化剂。例子包括在专利 FR2904243、FR2903979、EP1892038 中描述的那些。

[0087] 用于 HDR 区段的这一类型的有效催化剂能够从所属技术领域的专业人员已知的供应商购买,例如,尤其和与原料的特性相关,由 AXENS 公司销售的 HR 300(例如 HR348, HR360),HR 400(例如 HR448, HR468)和 HR 500(例如 HR526, HR538, HR548, HR558, HR562, HR568 和 HRK558)系列的催化剂。催化剂的类型是由所属技术领域的专业人员根据载体和催化剂配方的性质来选择,它们的一般术语已经在前面描述。

[0088] 在特别理想的方式,通过改进该基质(通过尤其改变所使用的载体,孔隙率,比表

面积,等等)和/或催化剂配方(通过尤其改变活性金属,活性金属含量,掺杂剂的类型,掺杂剂含量,等等),HDR区段的各种催化剂也具有不同的活性。实际上,HDR区段用2种或2种以上加氢精制催化剂的序列来操作,该催化剂的活性在原料的流动方向上会提高。换句话说,最小活性的催化剂接收该原料,和该原料通过越来越高活性的催化剂。

[0089] 有利地,HDR区段用2种或2种以上加氢精制催化剂的序列来操作,该催化剂的平均直径在原料的流动方向上会下降。换句话说,具有最高平均直径的催化剂接收原料,和原料通过具有越来越低的平均直径的催化剂。

[0090] 具有高催化能力的催化剂的缺点是它们在金属或焦炭存在下快速地减活。实际上,除了它的较低金属保留能力外,随着金属的沉积,加氢脱氮特性快速地下降。这是为什么能够在较高温度下操作以便进行脱沥青作用和脱金属作用的大部分的用于进行HDM的一种或多种合适的催化剂,与允许HDR在较低温度下操作的用于进行HDR的一种或多种合适催化剂相结合的原因,因为HDR催化剂受到HDM区段保护免受金属和其它杂质影响;因此进行深度氢化和限制焦化。

[0091] HDM和HDR区在特殊的催化系统中的相结合

[0092] 优选,该HDM和HDR区用特殊的催化系统(在本文中称作“分级”)操作,该系统包括至少两种催化剂,一种用于加氢脱金属和另一种用于加氢精制,

[0093] - 该催化剂包括:由多孔耐火氧化物(refractory oxide)组成的至少一种载体;至少一种VIB族金属;和至少两种VIII族金属,其中的一种是称作VIII-1的主要促进剂和另一种或其它称作助促进剂VIII-i,其中i是在2和5之间,并且在这些催化剂中,VIII族元素是按照在0.5和0.85之间的原子比 $[VIII-1(VIII-1+...+VIII-i)]$ 所定义的比例存在,以及至少一种加氢脱金属催化剂和至少一种加氢精制催化剂具有相同的原子比;

[0094] - 加氢脱金属催化剂具有在VIB族金属的三氧化物相对于催化剂总质量而言2-9wt%的范围内的VIB族金属含量,以及VIII族金属含量的总和是在VIII族金属的氧化物相对于催化剂的总质量而言0.3-2wt%的范围内,

[0095] - 加氢精制催化剂具有VIB族金属含量,该含量严格地说是VIB族金属的三氧化物相对于催化剂的总质量而言高于9wt%和低于17wt%,以及VIII族金属含量的总和严格地说是VIII族金属的氧化物相对于催化剂的总质量而言高于2wt%和低于5wt%。

[0096] 理想地,该催化体系包括HDM催化剂,该催化剂具有高于5%的总孔隙容积(TPV)的大孔隙容积(具有>25nm的直径的孔隙)。理想地,该催化体系包括具有低于10%的总孔隙容积(TPV)的大孔隙容积的HDR催化剂。

[0097] 在理想的实施方案中,该催化体系是在HDM区段的第一个可切换的入口(input)反应区上和在HDR区段的第一个入口反应区上使用。最常常,它在HDM区段(它优选不包括任何其它区)的2个可切换的反应区上使用。

[0098] HDR区段一般包括可旁通的一个反应区或多个反应区,该一个反应区或多个反应区是在含有该催化体系的反应区的下游并且它(们)优选含有一种催化剂或多种催化剂,该催化剂所具有的各金属含量高于该催化体系的那些金属含量;这些催化剂是前面在HDR催化剂的叙述中列举的那些催化剂。这一有利的前提条件允许可以诱导加氢脱氮并且催化剂的特性因此得到改进。

[0099] 优选,该HDR反应区是可旁通的区。

[0100] 操作条件

[0101] 进行 HDR 的操作条件一般是在 300℃和 450℃之间,优选在 360℃和 420℃之间的温度,在 50-300 巴之间,优选在 80-180 巴之间的总压力,和在 $200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间,优选在 $600\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $1,600\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢与烃比率。各 HDR 反应区的操作的条件可以彼此不同。

[0102] 加氢裂化 (HCK) 区段

[0103] 从 HDR 区段获得的排出物的至少一部分(和一般全部)被送去 HCK 区段。一般,它在没有分离气相的情况下立即送去,但是分离,例如闪蒸分离,是容易想到的。

[0104] 在 HCK 区段的加氢裂化催化剂上进入的排出物的有机氮含量必须保持低于 20ppm(重量),有利地低于 15ppm(重量)和优选低于 10ppm(重量)。沥青质含量常常低于 200ppm(重量)或更好低于 50ppm(重量)。

[0105] 该 HCK 区段包括含有至少一种加氢裂化催化剂的至少一个反应区。按照与在先的区段相同的方式,有可能提供多个的反应区。一个或多个反应区因此能够被断开以便替换或再生它们所含的催化剂并且通过使用相同的程序以简单模式或以交换模式再连接。

[0106] 该加氢裂化催化剂必须是双功能催化剂,它具有氢化相以便能够氢化该芳族烃和实现在饱和化合物和相应烯烃之间的平衡,和具有酸相以便允许氢化异构和加氢裂化反应得到促进。酸功能是由具有表面酸性的具有大的表面积(一般 100 至 $800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的载体所提供,如卤化(尤其氯化或氟化)氧化铝,硼氧化物和铝氧化物的结合物,无定形硅石-氧化铝和沸石。该氢化功能是由元素周期表的 VIII 族的一种或多种金属如铁、钴、镍、钨、铈、钼、钨和铂,或由元素周期表的 VIB 族的至少一种金属如钼和钨和至少一种 VIII 族金属的结合物来提供。本申请人也已经开发一定范围的这一类型的催化剂。例子包括专利 FR 2 819 430, FR 2846 574, FR 2 875 417, FR 2 863 913, FR 2 795 341 和 FR 2 795 342。

[0107] HCK 区段的有效催化剂能够从所属技术领域的专业人员已知的供应商购买,尤其和与原料的特性和预期的性能指标相关,例如由 AXENS 公司销售的催化剂 HTK758、HDK776、HDK766、HYK732、HYK752、HYK762、HYK742、HYC652、HYC642。

[0108] 进行 HCK 的操作条件一般是在 300℃和 450℃之间,优选在 360℃和 420℃之间的温度,在 50-300 巴之间,优选在 80-180 巴之间的总压力,和在 $300\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $3,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间,优选在 $600\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 和 $1,600\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间,和甚至更优选在 1,000 和 $2,000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 之间的氢与烃比率。各 HDR 反应区的操作的条件可以彼此不同。

[0109] 加氢裂化排出物的蒸馏

[0110] 从 HCK 区段获得的产品被送去包括至少一个闪蒸罐和常压蒸馏和任选的真空蒸馏的蒸馏区中。至少一种常压馏分油和常压渣油是从常压蒸馏回收的。

[0111] 常压馏分油的一部分能够理想地在该方法的这些反应区当中的至少一个的入口处(HDM 和/或 HDR 和/或 HCK),优选在该区段的操作中的第一个反应区,例如在 HDM 区段的操作中的第一个反应区的入口处被再循环。

[0112] 常压渣油的一部分也能够同样地再循环。

[0113] 在常压馏分油当中,瓦斯油级分、汽油级分和气体级分最常常在常压蒸馏区中回收。该瓦斯油级分的一部分能够任选地按照与前面相同的方式再循环。然后回收全部的汽油级分。

[0114] 理想地,也能够根据两步骤加氢裂化流程来构型设计加氢裂化区段。在这种情况下,离开常压蒸馏区的常压渣油被送去含有至少一种加氢裂化催化剂的反应区,该反应区处理优选仅仅含有该常压渣油(通常称作非转化级分)的原料。该反应区的排出物然后回到根据本发明的过程中,优选直接在蒸馏区的入口。换句话说,该原料进行脱金属,然后在反应区 K 中加氢精制和加氢裂化,并且排出物在常压蒸馏中至少部分地蒸馏,一种方法:其中所获得的常压渣油在含有至少一种加氢裂化催化剂的与反应区 K 不同的反应区 K' 中至少部分地加氢裂化,和所获得的排出物在蒸馏区中至少部分地蒸馏。

[0115] 任选地,从常压蒸馏区获得的常压渣油的至少一部分和优选全部被送去真空蒸馏区,从该区中回收至少一种减压馏分油和减压渣油(它在加氢裂化领域中通常称作重油)。理想地,这些减压馏分油当中的一种的一部分按照与前面所述相同的方式再循环。

[0116] 减压渣油(通常称作重油)能够至少部分地送到炼油厂的储存区或送到脱蜡装置(溶剂脱蜡或催化脱蜡),或送到催化裂化装置(单独或优选以混合物形式),或送到蒸汽裂化装置。

[0117] 减压渣油的至少一部分也能够在该方法的这些反应区当中的至少一个(HDM 和/或 HDR 和/或 HCK,和优选 HDR 和/或 HCK)的入口处,优选在该区段的操作中的第一个反应区的入口处被再循环。

[0118] 因此,在可能的实施方案其中的一个中,瓦斯油馏分和/或减压馏分油和/或常压渣油的至少一部分,一般在该方法的反应区当中的至少一个(HDM 和/或 HDR 和/或 HCK)的入口处,优选在该区段的操作中第一个反应区的入口处,被再循环到加氢脱金属区段和/或到加氢裂化区段和/或到加氢精制区段。

[0119] 在用再循环工作的构型设计中,输送到在该方法的这些反应区其中的一个的入口处的常压馏分油和/或减压馏分油的量占(相对于原料,按重量)约 1-60%,优选 5-25%和更优选约 10-20%。这一再循环允许产率显著地提高并且由于它们(馏分)对沥青质、金属和氮的稀释效果而使催化剂的使用寿命延长。

[0120] 与其它方法相关联

[0121] 作为原料的脱沥青油

[0122] 本发明的方法特别适合于处理脱沥青油。根据特殊的实施方案,常压渣油和/或减压渣油(它是原油的或来源于另一个装置)借助于溶剂,例如烃溶剂或溶剂混合物,进行脱沥青。脱沥青的产品然后理想地在根据本发明的方法的这些反应区其中的一个的入口处,一般在操作中的第一个反应区的入口处至少部分地注入。

[0123] 所使用的烃溶剂最常常是具有 3 到 7 个碳原子的链烷烃属、烯烃属或环烷烃(cycloaliphatic)属烃(或烃类的混合物)。这一处理一般是在得到脱沥青产品的条件下进行的,该产品一般含有低于 1wt% 的庚烷沉淀的沥青质(根据标准 AFNOR NF T 60115),优选低于 1,000ppm(重量)的沥青质。该脱沥青能够按照在本申请人的名义下的 US-A-4715946 中所述的程序来进行。溶剂/原料体积比最常常是约 3:1 到约 7:1 和构成总体脱沥青操作的基本物理化学操作(混合-沉淀,沥青质相的滗析,沥青质相的洗涤-沉淀)最常常单独地进行。

[0124] 脱沥青也能够包括两个阶段,各阶段包括沉淀、滗析和洗涤的三个基本子阶段(phase)。在该特定的情况下,在第一阶段的各个子阶段中的推荐温度优选比第二阶段的

各个相应子阶段的温度平均降低了约 10℃到约 40℃。

[0125] 所使用的溶剂也可以是苯酚, 二醇或 C1-C6 醇类型。然而, 具有 3 到 6 个碳原子的链烷烃属和 / 或烯烃属溶剂将非常有利地使用。

[0126] 根据该方法的一个变型, 从原油产品的初始分馏获得的已知为 SR(直馏产品) 的瓦斯油级分的至少一部分也在该方法的这些反应区当中的一个的入口处输送进去。在这种情况下, 所要处理的瓦斯油馏分最常常是这样一种馏分, 它的初沸点一般是在约 140℃和 260℃之间并具有一般在约 340℃和约 440℃之间的终沸点。因为这些瓦斯油馏分既不含沥青质也不含金属, 它们允许最重的和最受污染的原料被稀释, 因此显著地提高该收率并通过它们尤其对于沥青质、金属和氮的稀释作用来延长催化剂的使用寿命。然后送到根据本发明的方法中的 SR 瓦斯油的量包括在前面所述的总量之中。

[0127] 外部原料的注入

[0128] 还有可能在该方法的这些催化床当中的至少一个的入口处, 优选在操作中的第一个区的入口处注入初沸点在 140℃和 260℃之间和终沸点在 300℃和 440℃之间的至少一种瓦斯油或初沸点在 300℃和 450℃之间和终沸点在 400℃和 600℃之间的重循环油。

[0129] 这可以是从小加氢脱硫装置获得的瓦斯油或从常压渣油和 / 或减压渣油加氢转化装置获得的瓦斯油, 这些装置例如根据 HYVAHL 过程(在固定床中重质原料的转化)或氢-油法(在沸腾床中重质原料的转化)操作, 或从催化裂化装置获得的轻循环油级分(所属技术领域的人员最常常简称 LCO), 或从热处理装置如减粘裂化装置或焦化装置获得的瓦斯油级分, 或从另一个装置中获得的瓦斯油级分。这些各种瓦斯油是具有一般在约 140℃和约 260℃之间的初沸点和一般在约 300℃和约 440℃之间的终沸点的石油馏分。

[0130] 还有可能将从催化裂化获得的和所属技术领域的人员最常常简称为 HCO 的重循环油级分注入, 该级分具有一般在约 300℃和约 450℃之间的初沸点和一般在约 400℃和约 600℃之间的终沸点。

[0131] 催化裂化

[0132] 根据该过程的一个变型, 从本发明的方法获得的常压渣油和 / 或减压馏分油和 / 或减压渣油的至少一部分被送到催化裂化装置, 优选流化床催化裂化(FCC)装置。从该催化裂化装置回收到的尤其 LCO(轻循环油)级分和 HCO(重循环油)级分, 这些级分能够至少部分地(两者中的任一种或两者的混合物)在该方法的这些反应区当中的至少一个(HDM 和 / 或 HDR 和 / 或 HCK 和优选 HDR 和 / 或 HCK)的入口处, 优选在该区段的处于操作状态的第一个反应区的入口处被送到根据本发明的方法(即过程)中。一般, HCO 被送到 HDM 区段和 LCO 被送到 HDR 和 / 或 HCK 区段。被送到根据本发明的方法中的 LCO 和 / 或 HCO 的量包括以上所述的总量中。

[0133] 该流化床催化裂化反应器能够以向上流和向下流方式操作。还可以想到的是在移动床反应器中进行催化裂化, 虽然这不是优选的实施方案。特别优选的催化裂化催化剂是含有通常与合适的基质例如氧化铝、硅石、硅石-氧化铝混合的至少一种沸石的那些催化剂。

[0134] 蒸汽裂化

[0135] 根据该方法的另一个变型, 从本发明方法获得的常压渣油和 / 或减压馏分油和 / 或减压渣油的至少一部分被送到蒸汽裂化装置。从该蒸汽裂化装置回收到的尤其 C5+ 级分,

它具有高含量的芳族烃、烯烃或二烯烃产品并且能够（立即或在蒸馏分离之后或在芳族烃的抽出之后或在另一个处理之后）在该方法的这些反应区当中的至少一个（HDM 和 / 或 HDR 和 / 或 HCK 和优选 HDR 和 / 或 HCK）的入口处，优选在该区段的处于操作状态的第一个反应区的入口处至少部分地送到根据本发明的方法中。然后送到根据本发明的方法中的级分 C5+ 的量包括在前面所述的总量之中。

[0136] 优选的实施方案

[0137] 该方法能够根据以下备选方案中的一种操作：

[0138] - 加氢精制和加氢裂化区段包括可切换的反应区；

[0139] - 全部这些区段包括可切换的反应区和可旁通的反应区；

[0140] - 加氢脱金属区段包括可切换的反应区以及至少一个可旁通的反应区；HDR 和 HCK 区段由可旁通的反应区组成并且在 HDR 区段中和在 HCK 区段中这些反应区当中的至少一个没有旁通；

[0141] - 该加氢脱金属区段仅仅包括（优选 2 个）可切换的反应区和该加氢精制和加氢裂化区段包括单个非旁通的反应区。

[0142] 在本发明方法的一个实施方案中，该加氢精制和加氢裂化区段也包括可切换的反应区；尤其，全部的区段由可切换的反应区组成。因此，各个区段（HDM, HDR 和 HCK 区段）包括至少两个可切换的反应区，各含有至少一种催化剂并且串联排列以便按照循环方式使用，该循环方式在于相继重复以下所定义的步骤 b) 和 c)：

[0143] a) 一个步骤，在该步骤中该区段的这些反应区全部一起使用一段持续时间，该时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区其中的一个时所经历的时间，

[0144] b) 一个步骤，在该步骤中反应区中的至少一个是旁通的并且该反应区所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换，

[0145] c) 一个步骤，在该步骤中一个区段的这些反应区全部一起使用，这些反应区 - 经过在先步骤的过程之后这些反应区的催化剂已经被再生和 / 或替换 - 是在它们的初始位置上再连接（已知为“简单”模式）或在可切换的反应区之中的另一个位置上再连接（已知为“交换”模式），并且该步骤所进行的持续时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区其中的一个所经历的时间。

[0146] 根据本发明的方法能够根据如以上所定义的所谓的“简单”模式或所谓的“交换”模式来进行；该最后前提条件允许该装置的运行系数和该过程的运行时间得到改进。

[0147] 在本发明方法的另一个实施方案中，全部的区段由可切换的反应区和可旁通的反应区组成。因此，各个区段（HDM, HDR 和 HCK 区段）包括至少两个可切换的反应区，各含有至少一种催化剂并且串联排列以便按照循环方式使用，该循环方式在于相继重复以下所定义的步骤 b) 和 c)，以及包括一个或多个反应区，这些反应区根据以下所定义的步骤 d) 和 e) 单独或非单独地旁通：本发明的加氢裂化方法的各个区段的运行模式包括下面步骤：

[0148] a) 一个步骤，在该步骤中该区段的这些反应区全部一起使用一段持续时间，该时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区其中的一个时所经历的时间，

[0149] b) 一个步骤，在该步骤中该反应区的至少一个是旁通的并且该反应区所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换，

[0150] c) 一个步骤，在该步骤中一个区段的这些反应区全部一起使用，这些反应区 - 经

过在先步骤的过程之后这些反应区的催化剂已经被再生和 / 或替换 - 是在它们的初始位置上再连接 (已知为 “简单” 模式) 或在可切换的反应区之中的另一个位置上再连接 (已知为 “交换” 模式), 并且 该步骤所进行的持续时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区当中的一个所经历的时间,

[0151] d) 一个步骤, 其中加氢脱金属区段和 / 或深度加氢精制区段和 / 或加氢裂化区段的这些反应区当中的至少一个, 能够在催化剂减活和 / 或堵塞时在运行的过程中是旁通的并且它所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换,

[0152] e) 一个步骤, 在该步骤中反应区 - 它的催化剂经过在先步骤的过程之后已经再生和 / 或替换 - 在它们的初始位置再连接。

[0153] 根据本发明的方法能够根据如以上所定义的所谓的 “简单” 模式或所谓的 “交换” 模式来进行 ; 该最后前提条件允许该装置的运行系数和该过程的运行时间得到改进。

[0154] 根据本发明的方法的进行包括另一个变型, 它是本发明的优选实施方案, 其中 HDM 区段由可切换的反应区组成和 HDR 和 HCK 区段由可旁通的反应区组成。该方法的进行包括下列步骤 :

[0155] a) 一个步骤, 在该步骤中这些反应区全部一起使用一段持续时间, 该时间至多等于减活和 / 或堵塞最上游 (相对于已处理原料的总运动方向) 反应区所经历的时间,

[0156] b) 一个步骤, 在该步骤中原料直接穿透紧接着在先步骤的过程的最上游的反应区之后的反应区, 并且在本步骤中处在在先步骤的过程的最上游的反应区是旁通的并且它所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换,

[0157] c) 一个步骤, 在该步骤中这些反应区全部一起使用, 其中的一个反应区 - 经过在先步骤的过程之后该反应区的催化剂已经被再生和 / 或替换 - 被再连接, 从而处在在先步骤的区段的全部可切换的反应区的下游, 并且本步骤所进行的持续时间至多等于减活和 / 或堵塞反应区 (它在本步骤的过程中处在相对于已处理原料的总运动方向的最上游) 所经历的时间,

[0158] d) 一个步骤, 其中加氢脱金属区段和 / 或加氢精制区段和 / 或加氢裂化区段的这些反应区当中的至少一个能够在催化剂减活和 / 或堵塞时在运行的过程中是旁通的并且它所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜的或再生的催化剂替换,

[0159] e) 一个步骤, 在该步骤中反应区 - 它的催化剂经过在先步骤的过程 之后已经再生和 / 或替换 - 在它们的初始位置再连接。

[0160] 在本发明方法的变型中, HDR 和 HCK 区段由可旁通的反应区组成和 HDM 区段也包括至少一个可旁通的反应区。

[0161] 在该方法的选实施方案中, 在原料的总运动方向上的最上游反应区逐渐地负载金属、焦炭、沉降物和宽范围的其它杂质并且一旦希望时但是最常常当它所含的催化剂几乎被金属和宽范围的杂质饱和时就可断开。

[0162] 在优选的实施方案中, 使用特殊的调理区段, 从而允许可切换的反应区在线接通, 即没有停止装置运行的情况下。该区段首先包括一个系统, 该系统在中压 (1MPa 到 5MPa 但优选 1.5MPa 到 2.5MPa) 下操作并允许下列操作在断开的反应区上进行 : 在废催化剂的卸载之前的洗涤, 抽提, 冷却 ; 然后在新鲜或再生的催化剂的装载之后的加热和硫化。随后, 包括合适技术的另一个加压 / 减压和闸门阀系统有效地允许这些反应区在没有停止装置的情

况下开关,即不影响运行系数,因为洗涤,抽提,废催化剂的卸载,新鲜或再生催化剂的再装载,加热,硫化的全部操作是在断开的反应区上进行的。

[0163] 在有利的实施方案中,该装置包括调理区段(在图中未显示),后者具有与反应区段独立地操作的合适运动、加热、冷却和分离设备,它允许制备在可切换的反应区和/或旁通的反应区中所含的新鲜或再生催化剂的操作刚好在连接之前利用管道和阀门来进行,同时该装置处于在线状态,即:在所要开关或旁通的方法中(反应)区的预热,它所含的催化剂的硫化,所需压力和温度条件的设定。当开关或旁通这一反应区的操作已经利用合适阀门的组来进行时,该同一区段也允许刚好在反应区的断开之后进行操作来调理在反应区中所含的废催化剂,即:在所需条件下废催化剂的洗涤和抽提,然后在进行该废催化剂的卸载的操作之前的冷却,然后被新鲜或再生催化剂的替代。

[0164] 图1

[0165] 图1是本发明的简单图解。在这一图中,根据本发明的方法是在3个区段(HDM区段, HDR区段和 HCK区段)中进行,各区段本身由5个反应区组成。如前面所述,这些反应区能够由一个或多个不同反应器或位于单个反应器中的一个或多个不同催化床组成。

[0166] HDM区段(M1到M5)由2个可切换的反应区(M1,M2)组成,它后面有3个可旁通的反应区(M3,M4,M5)。为了简化图的叙述,这3个区段按照相同的方式来组织。

[0167] 在图1中,允许各反应区被隔绝、旁通或开关以及内部或外部再循环的起始的阀门也没有显示,从而不致于使附图超负荷。同样地,装有与反应区之间独立运行的合适运动、加热、冷却和分离设备的,在装置处于在线的同时允许为了制备在旁通反应区中所含的新鲜或再生催化剂的那些操作刚好在连接之前利用管道和阀门来进行的用于调理催化剂的区段也没有显示。允许石油馏分再循环或允许外部石油馏分在一个或多个反应区的上游注入的管线也没有显示。

[0168] 在起始的构型,该原料通过管道2到达HDM区段,在这里它与来自于管道1的氢气混合。该混合物进入到反应区M1中和排出物通过管道3离开该反应区,让它被输送到反应区M2中。从反应区M2中,烃和氢气通过该管道4进入到反应区M3中,然后进入通过管道5进入到反应区M4中和通过管道6进入到反应区M5中。混合物然后通过该管道7离开该反应区M5。该排出物的至少一部分(和一般全部)通过管道8被送到HDR区段,任何残留排出物通过该管道9被抽空。

[0169] 仍然在该构型中,反应混合物通过管道22进入HDR区段中,供应到反应区R1中。来自该反应区R1的排出物通过管道23进入到反应区R2中。从反应区R2中,烃和氢气的混合物通过管道24进入到反应区R3中,然后通过管道25进入到反应区R4中和然后通过管道26进入到反应区R5中。混合物然后通过该管道27离开该反应区R5。该排出物的至少一部分(和一般全部)通过管道28被送到HCK区段,任何残留排出物通过该管道29被抽空。

[0170] 随后,反应混合物通过管道42进入到HCK区段,后者供应反应区K1。来自该反应区K1的排出物通过管道43进入到反应区K2中。从反应区K2中,烃和氢气的混合物通过管道44进入到反应区K3中,然后通过管道45进入到反应区K4中和然后通过管道46进入到反应区K5中。混合物然后通过该管道47离开该反应区K5。该排出物的至少一部分通过管道48被送到蒸馏区段,任何残留排出物通过管道49被抽空。

[0171] 在图 1 的实施方案中,通过在各区段(HDM,HDR 和 HCK 区段)中使用 2 个可切换的反应区(M1, M2 或 R1, R2 或 K1, K2) 和 3 个可旁通的反应区(M3 到 M5 或 R3 到 R5 或 K3 到 K5),两个可切换的反应区(各 含有至少一种催化剂)串联排列以便按照一种在于相继重复以下所定义的步骤 b) 和 c) 的周期方式来使用,以及一个或多个反应区,这些反应区能够根据以下所定义的步骤 d) 和 e) 单独地或非单独地旁通。对于 HDM 区段,在图 1 中给出的本发明的加氢裂化方法的运行方式包括下面步骤:

[0172] a) 一个步骤,其中 HDM 区段的反应区 M1 到 M5 全部一起使用一段持续时间,该时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区其中的一个所经历的时间,为此流体的流动在以上已经作为起始构型进行了描述,

[0173] b) 一个步骤,在该步骤中第一个可切换的反应区 M1 是旁通的和它所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜或再生的催化剂替换,而反应混合物通过管道 11 进入到可切换的反应区 M2 中,通过管道 4 离开并进入到反应区 M3 中,经由管道 5 进入到反应区 M4 中,通过管道 6 进入到反应区 M5 中,然后通过管道 7 离开 HDM 区段,

[0174] c) 一个步骤,在该步骤中 HDM 区段的反应区全部一起使用,反应区 M1- 它的催化剂经过在先步骤的过程已经再生和 / 或替换 - 经由管道 12 在反应区 M2 之后再连接(所谓的“交换”模式),该反应区的排出物通过管道 13 被送到反应区 M3,该步骤进行一段持续时间,该时间至多等于减活和 / 或堵塞这些反应区其中的一个所经历的时间,

[0175] d) 一个步骤,其中 HDM 区段的可旁通反应区 M3、M4 和 M5 中的至少一个是在催化剂减活和 / 或堵塞时分别通过管道 14、15 和 16 旁通,并且反应区所含的催化剂被再生和 / 或被新鲜或再生的催化剂替换;例如,反应区 M3 是旁通的;一旦从运行中的最后可切换的反应区获得的排出物通过管道 14 直接通入到反应区 M4 中以及反应区 M3 的催化剂被再生和 / 或被新鲜或再生催化剂替换,

[0176] e) 一个步骤,在该步骤中反应区 - 它的催化剂经过在先步骤的过程之后已经再生和 / 或替换 - 在它们的初始位置上再连接;例如,一旦来自反应区 M3 的催化剂已经再生,反应区 M3 就再连接,以及从运行中的最后可切换的区获得的排出物经由管道 4 进入到反应区 M3 中,管道 14 关闭。

[0177] 对于 HDR 和 HCK 区段,可切换的反应区和可旁通的反应区的运行模式是相同的。该叙述因此是完全类似的和因此没有重复。仅仅列出了图 1 的相关和参考的部分:

[0178] -HDR 区段:切换 (switching) 的管道:31,32,33;旁通的管道:34,35,36。

[0179] -HCK 区段:切换的管道:51,52,53;旁通的管道:54,55,56。

[0180] 可切换的或可旁通的反应区的操作将容易从图 1 的叙述理解。图 1 以举例方式显示了在区段中这些反应区的具体构型。全部的结合是可能的。正如前面所述,优选的模式包括(或由以下部分组成):用于 HDM 区段的 2 个可切换的反应区,用于 HDR 区段的 1 个或 2 个可旁通的反应区以及用于 HCK 区段的 1 个或 2 个可旁通的反应区。

[0181] 实施例

[0182] 实施例 1(不是本发明)

[0183] 本实施例举例说明对于标准原料的加氢裂化,它含有低于 200ppm(重量)的沥青质和低于 10ppm(重量)的金属。各种特性列于表 1 中。

[0184] 因为该原料不含有任何金属和含有仅仅少量的沥青质,因此没有必要在实际加氢

裂化区段之前的区段中提供任何 HDM 催化剂（表 1）。

[0185] 用于 HDR 区段（单个反应区）中的加氢裂化是催化剂，它的催化配方属于沉积在氧化铝载体上的 NiMo 类型，例如 AXENS 的催化剂 HRK558。在 HCK 区段（单个反应区）中，使用催化剂，它的催化功能属于沉积在含有沸石 Y 的载体上的 NiMo 类型，例如 AXENS 的催化剂 HVC642。

[0186] 使用普通的操作条件（表 1），还有 385℃ 的起始运行（start-of-run，即 SOR）温度，实现了低于 10ppm（重量）的在 HCK 区段的入口处的有机氮含量。经过运行的过程之后，来自 HDR 区段的催化剂被减活并且有必要提高反应区的温度，以便补偿由于焦化所导致的这一活性的损失。在我们的实施例中，这一提高平均是大约 1℃ / 每月。有可能继续提高反应温度到装置的最高限制温度，它是 420℃。该温度因此强加于运行的末尾并且称作运行末尾（end-of-run，即 EOR）温度。对于该标准原料，运行时间是 36 个月。

[0187]

原料 密度 d15/4 有机氮 沥青质 金属	0.94g/cc 1,200ppm < 50ppm 0ppm
HCK 区段上游的催化剂 HDM 催化剂的级分 HDR 催化剂的级分	0% 100%
HDR 操作条件 总压力 HVR _{HDR} SOR 温度 EOR 温度	150 巴 1.1h ⁻¹ 385℃ 420℃
HDR 目标 在 HDR 出口的氮含量	< 10ppm
HCK 操作条件 总压力 HVR _{HCK} SOR 温度	150 巴 1.3h ⁻¹ 390℃
性能指标 原油转化 370℃ + 瓦斯油收率 十六烷瓦斯油 VI 油	75.3% 49.6% 60 128
运行时间 运行时间	36 个月

[0188] 实施例 2（不是本发明）

[0189] 本实施例举例说明对于困难原料的加氢裂化，它含有大于 200ppm（重量）的沥青质和高于 10ppm 的金属。各种特性列于表 2 中。

[0190] 与在在先的实施例中一样，该原料是在实际加氢裂化区段之前的区段中在不含任何 HDM 催化剂的方法中处理（表 2）。

[0191] 所使用的催化剂和区段与前面的相同。

[0192] 使用普通的操作条件（表 2），还有 385℃ 的起始运行（start-of-run，即 SOR）温

度,实现了低于 10ppm(重量)的在 HCK 区段的入口处的有机氮含量。应该指出的是,因为该原料是更困难的,为了实现低于 10ppm(重量)的有机氮含量所需要的 HDM+HDR 区段的每小时体积速率不得不减少并且现在等于 0.7h^{-1} 。经过运行的过程之后,催化剂减活并且有必要提高反应区的温度,以便补偿活性的损失。金属沉积在 HDR 催化剂上,采用非常快速的第二种减活机理和需要比实施例 1 中更快速的温度提高。通过将反应温度提高到运行末尾(EOR) 温度,运行时间是仅仅 11 个月。

[0193]

原料 密度 d15/4 有机氮 沥青质 金属	0.95g/cc 1,800ppm 2,000ppm 15ppm
HCK 区段上游的催化剂 HDM 催化剂的级分 HDR 催化剂的级分	0% 100%
HDM+HDR 操作条件 总压力 $\text{HVR}_{\text{HDM+HDR}}$ SOR 温度 EOR 温度	150 巴 0.7h^{-1} 385°C 420°C
HDM+HDR 目标 在 HDR 出口的氮含量	< 10ppm
HCK 操作条件 总压力 HVR_{HCK} SOR 温度	150 巴 1.3h^{-1} 390°C
性能指标 原油转化 370°C +	64.3%
瓦斯油收率 十六烷瓦斯油 VI 油	45.6% 53 126
运行时间 运行时间	11 个月

[0194] 实施例 3(不是本发明)

[0195] 本实施例举例说明在针对困难原料所进行的加氢裂化的过程中 HDM 催化剂对运行时间的影响,该原料含有大于 200ppm(重量)的沥青质和高于 10ppm 的金属(实施例 2 的原料)。各种特性列于表 3 中。

[0196] 前一实施例的原料在这种情况下在 HDM 区段(单个反应区)中使用 HDM 催化剂的方法中进行处理,该催化剂是沉积在大孔隙的氧化铝载体上的典型 NiMo 催化剂,例如 AXENS 的催化剂 HMC868。用于 HDR 和 HCK 区段中的催化剂与前面的相同,这些区段也与前面的相同。

[0197] 使用普通的操作条件(表 3),还有 385°C 的起始运行(SOR) 温度,实现了低于 10ppm(重量)的在 HCK 区段的入口处的有机氮含量。经过运行的过程之后,催化剂被减活并且有必要提高反应区的温度,以便补偿催化剂的活性的损失。最初,该 HDR 催化剂被 HDM 催化剂保护和金属沉积在其之上。相反地,在约 7 月的操作后,该 HDM 催化剂不再保留该原料的全部金属,金属现在沉积在 HDR 催化剂上,因此引入非常快速第二种减活机理。通过将反应温度提高到运行末尾(EOR) 温度,运行时间是仅仅 18 个月。

[0198]

原料	
密度 d15/4	0.95g/cc
有机氮	1,800ppm
沥青质	2,000ppm
金属	15ppm
HCK 区段上游的催化剂	
HDM 催化剂的级分	8%
HDR 催化剂的级分	92%
HDM+HDR 操作条件	
总压力	150 巴
HVR _{HDM+HDR}	0.7h ⁻¹
SOR 温度	385°C
EOR 温度	420°C
HDM+HDR 目标	
在 HDR 出口的氮含量	< 10ppm
HCK 操作条件	
总压力	150 巴
HVR _{HCK}	1.3h ⁻¹
SOR 温度	390°C
性能指标	
原油转化 370°C +	64.3%
瓦斯油收率	45.6%
十六烷瓦斯油	53
VI 油	126
运行时间	
运行时间	18 个月

[0199] 实施例 4(根据本发明)

[0200] 本实施例举例说明在针对困难原料所进行的加氢裂化的过程中可切换反应区在 HDM 区段中的使用对运行时间的影响,该原料含有大于 200ppm(重量)的沥青质和高于 10ppm 的金属。各种特性列于表 4 中。

[0201] 来自前一实施例的原料在由 2 个可切换的反应区组成的 HDM 区段中使用 HDM 催化剂的方法中进行处理。这 2 个区每 3 到 4 个月切换它们的位置。在这一段时间之后,在第一位置的反应区是旁通的并且它所含的催化剂被新鲜催化剂替换。在新鲜催化剂的调理后,这一反应区在没有旁通的 HDM 反应区之后的第二个位置再连接(所谓的“交换模式”)。

[0202] 在 HDM 区段中,使用沉积在大孔隙的氧化铝载体上的典型 NiMo 催化剂,例如 AXENS 的催化剂 HMC868。用于 HDR 和 HCK 区段的催化剂与前面的相同。

[0203] 使用普通的操作条件(表 4),还有 385°C 的起始运行(SOR)温度,实现了低于 10ppm(重量)的在 HCK 区段的入口处的有机氮含量。经过运行的过程之后,催化剂减活并且有必要提高反应区的温度,以便补偿活性 的损失。

[0204] 最初,该 HDR 催化剂被 HDM 催化剂保护和金属沉积在其之上。在稍微大于 3 个月的操作之后,含有 HDM 催化剂的量的一半的第一个反应区不再保留该原料的全部金属,这些金属现在沉积在第二反应区的 HDM 催化剂上。第一个反应区因此是旁通的并且它所含的

催化剂被新鲜催化剂替换,然后在没有旁通的 HDM 反应区之后的第二个位置上再连接这一反应区。以这种方式,HDR 催化剂在催化剂替换操作中继续被保护。在运行的整个时间中,最减活的 HDM 催化剂(来自在第一个位置的 HDM 反应区的催化剂)因此每 3-4 个月被新鲜的 HDM 催化剂替换,同时切换两个 HDM 反应区的位置。切换时间-定义为一段持续时间,在这一段时间之后 HDM 反应区回到它的原始位置-在我们的实施例中是 7 个月。

[0205] 为了补偿由于焦化所引起的 HDR 催化剂的活性的下降,这一反应区的反应温度提高至运行末尾 (EOR) 温度。在这一构型中,运行时间再次是 36 个月,而同时处理困难的原料,它含有大于 200ppm(重量)的沥青质和高于 10ppm(重量)的金属。

[0206]

原料	
密度 d15/4	0.95g/cc
有机氮	1,800ppm
沥青质	2,000ppm
金属	15ppm
HCK 区段上游的催化剂	
HDM 催化剂的级分	8%
HDR 催化剂的级分	92%
HDM+HDR 操作条件	
总压力	150 巴
$HVR_{HDM+HDR}$	$0.7h^{-1}$
SOR 温度	385°C
EOR 温度	420°C
切换时间	7 个月
HDM+HDR 目标	
在 HDR 出口的氮含量	< 10ppm
HCK 操作条件	
总压力	150 巴
HVR_{HCK}	$1.3h^{-1}$
SOR 温度	390°C
性能指标	
原油转化 370°C +	64.3%
瓦斯油收率	45.6%
十六烷瓦斯油	53
VI 油	126
运行时间	
运行时间	36 个月

[0207] 这些结果表明,在 HDM 催化剂不存在的情况下,运行时间是仅仅 11 个月;在 HDM 催化剂存在下,它增加到 18 个月,但是在 2 个可切换的反应区中相同量的 HDM 催化剂的实施方案让运行时间以出乎意外的方式翻倍,在非常有限的费用下。这一经济和简单的方法允许具有较高沥青质含量(在实施例中 2,000ppm(重量))的原料的处理。

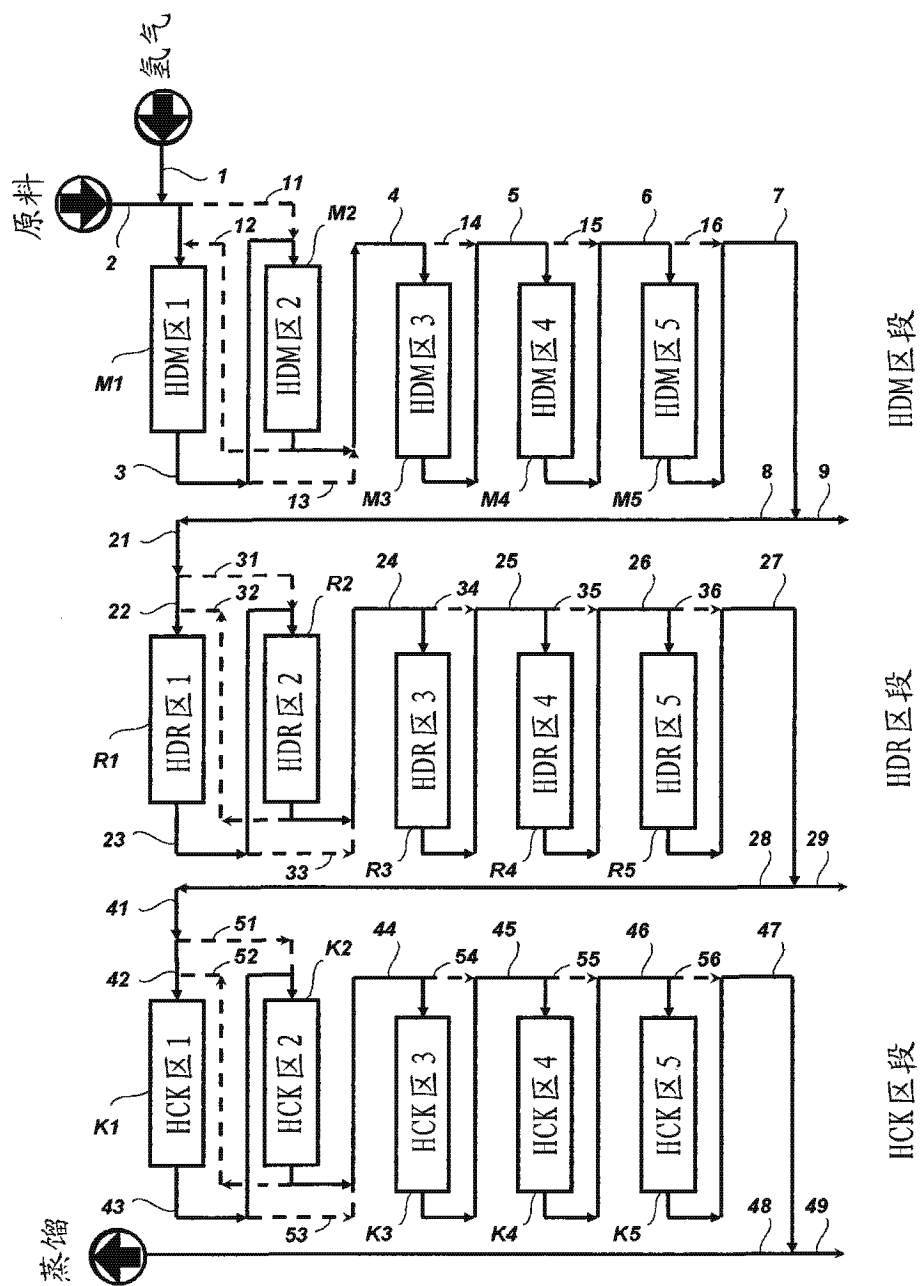


图 1