

R U 2 5 7 2 8 4 6 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 572 846⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C10G 65/00 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013137499/04, 20.12.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.01.2011 FR 11/00.075

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2015 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: FR2681871 A1, 02.04.1993. RU2339680
C2, 27.11.2008 .

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.08.2013

(86) Заявка РСТ:
FR 2011/000667 (20.12.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/095565 (19.07.2012)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БАЗЕР-БАШИ Фредерик (FR),
ДИНЬ Матье (FR),
ВЕРСТРАТЕ Ян (FR),
МАРШАЛЬ Николя (FR),
ПЛЕН Сесиль (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)

R U 2 5 7 2 8 4 6 C 2

(54) СПОСОБ ГИДРООБРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРДНОГО СЫРЬЯ ВО
ВЗАИМОЗАМЕНЯЕМЫХ РЕАКТОРАХ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДИН ЭТАП
ПОСТЕПЕННОЙ ПЕРЕСТАНОВКИ

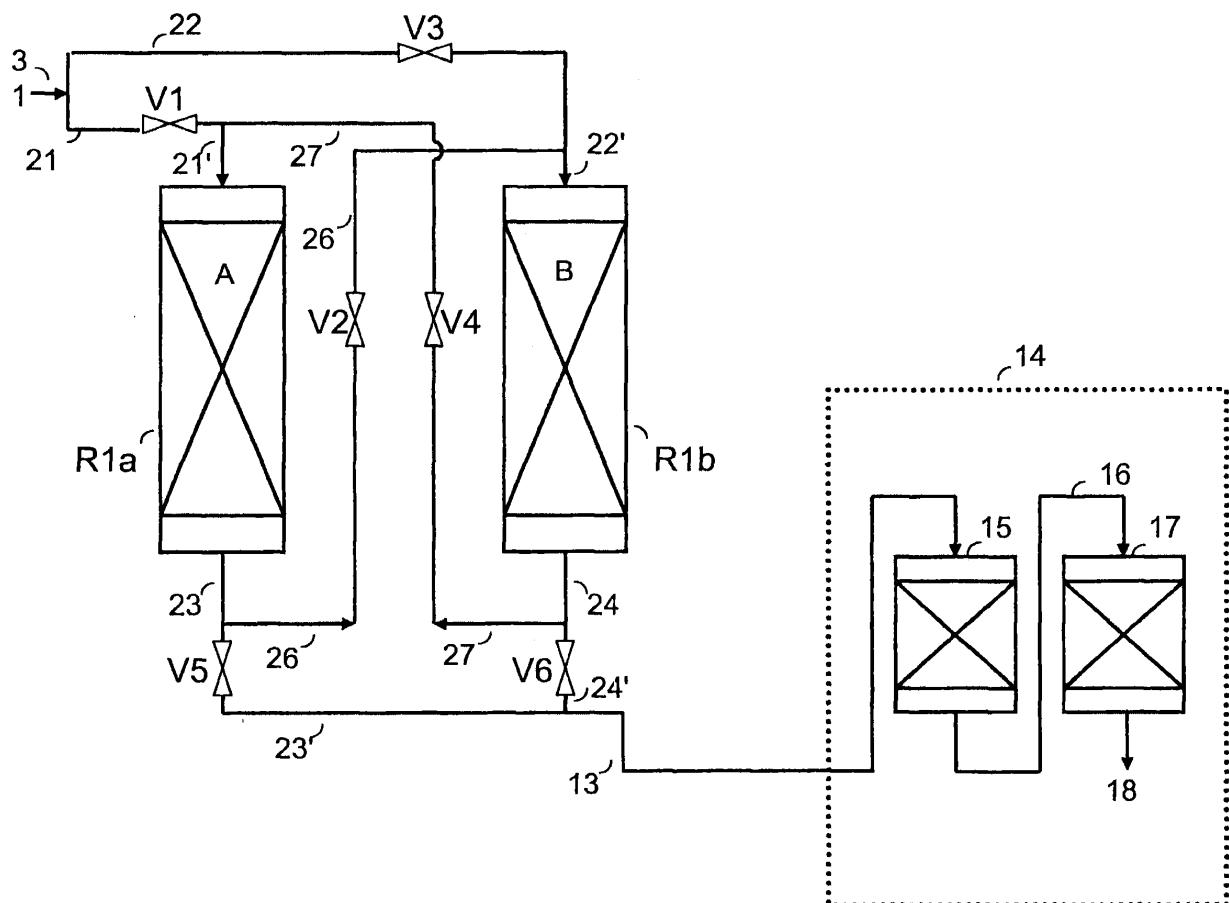
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу гидрообработки тяжелого углеводородного сырья, содержащего асфальтены, осадки, примеси, включающие серу, азот и металлы, в котором углеводородное сырье и водород проводят в условиях гидрообработки через катализатор гидрообработки в по меньшей мере двух защитных зонах гидрообработки с неподвижными слоями, каждая из которых содержит по меньшей мере один каталитический слой, причем защитные зоны размещены последовательно, с возможностью их циклического применения. При этом цикл состоит в последовательном

повторении этапов b), c) и c'), на которых: а) сырье пропускают через все защитные зоны в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем, а') часть сырья продолжают пропускать через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другую часть сырья вводят в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не больше времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем, б) дезактивированную и/или забитую

защитную зону замыкают накоротко, а катализатор, который в ней содержится, регенерируют и/или заменяют свежим катализатором, и на котором используется другая или другие защитные зоны, с) сырье пропускают через все защитные зоны, причем защитную зону, катализатор которой был регенерирован в ходе предыдущего этапа, снова подсоединяют таким образом, чтобы она располагалась вниз по потоку за всеми другими защитными зонами, и указанный этап продолжается в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем, с') одну часть сырья

продолжают пропускать через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другую часть сырья вводят в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не больше времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем. Способ позволяет повысить продолжительность цикла работы защитных зон, повысить рабочие характеристики установки, снизить эксплуатационные затраты и снизить расход свежего катализатора. 12 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл., 2 пр.



Фиг. 1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013137499/04, 20.12.2011

(24) Effective date for property rights:
20.12.2011

Priority:

(30) Convention priority:
10.01.2011 FR 11/00.075

(43) Application published: 20.02.2015 Bull. № 5

(45) Date of publication: 20.01.2016 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 12.08.2013

(86) PCT application:
FR 2011/000667 (20.12.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/095565 (19.07.2012)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"(72) Inventor(s):
BAZER-BAShI Frederik (FR),
DIN' Mat'e (FR),
VERSTRATE Jan (FR),
MARShAL' Nikolja (FR),
PLEN Sesil' (FR)(73) Proprietor(s):
IFP EhNERZhI NUVELL' (FR)R U
2 5 7 2 8 4 6
C 2(54) HYDROTREATING METHOD FOR HEAVY HYDROCARBONS IN INTERCHANGEABLE REACTORS
INCLUDING AT LEAST ONE STAGE OF STEP-BY-STEP INTERCHANGE

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention is referred to hydrotreating method for heavy hydrocarbons containing asphaltenes, deposits, admixtures including sulphur, nitrogen and metals, wherein hydrocarbon material and hydrogen are passed in hydrotreating conditions through hydrotreating catalyst in at least two protective hydrotreating zones with fixed layers, each of them containing at least one catalytic layer, at that the protective areas are placed in sequence with their potential cyclic use. At that the cycle consists in sequential repletion of stages b), c) and c'), whereat: a) raw material is passed through all protective zones during time period being a part of deactivation time and/or clogging time for the first protective zone being in contact with the raw material; a') part of raw material is still passed through the first protective zone being in contact with raw material, while the other part of raw material is introduced into the closest downstream

protective zone within the time period less than deactivation time and/or clogging time for the first protective zone being in contact with the raw material; b) deactivated and/or clogged protective zone is short-circuited and catalyst contained by it is regenerated and/or replaced by fresh catalyst used for other (others) protective zones; c) raw material is passed through all protective zones, at that the protective zone wherein catalyst has been regenerated at the previous stage, is connected again so that its is located downstream, behind all other protective zones, and the wave stage will continue during the whole time period being a part of deactivation time and/or clogging time for the first protective zone being in contact with the raw material; c') one part of raw material is still passed through the first protective zone being in contact with raw material, the other part of raw material is introduced into the closest downstream protective zone within the time period less than deactivation time and/or clogging time

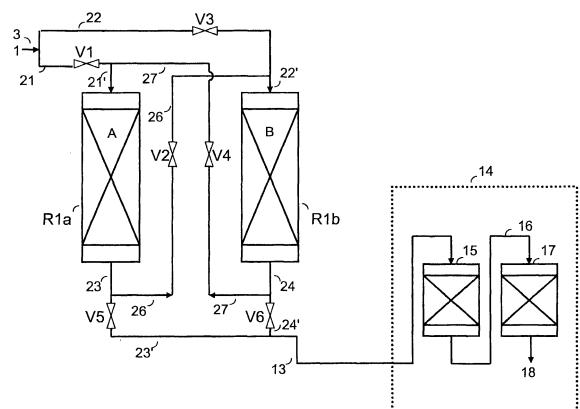
R U 2 5 7 2 8 4 6 C 2

R U 2 5 7 2 8 4 6 C 2

for the first protective zone being in contact with the raw material.

EFFECT: method allows increase in duration of the operation cycle for protective zones, improvement in operational factors for the plant, reduction in operational costs and consumption of fresh catalyst.

13 cl, 3 dwg, 3 tbl, 2 ex



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к способу гидрообработки тяжелого углеводородного сырья, в котором используется система взаимозаменяемых защитных зон с неподвижными слоями, причем каждая зона содержит по меньшей мере один слой катализатора, включающий в себя по меньшей мере один этап, в ходе которого поток сырья, подаваемый на первую защитную зону, контактирующую с сырьем, частично перебрасывается в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, предпочтительно постепенно.

Гидрообработка углеводородного сырья приобретает все большее значение в практике нефтеочистки при возрастающей потребности в снижении содержания серы в нефтяных погонах и превращения тяжелых фракций в более легкие фракции, которые можно использовать в качестве топлива и/или химических продуктов. Это действительно необходимо ввиду новых стандартов, предъявляемых в каждой стране к коммерческому топливу, чтобы как можно лучше использовать импортируемую нефть со все более высоким содержанием тяжелых фракций, гетероатомов и металлов и все более обедненную водородом.

Каталитическая гидрообработка позволяет, приводя в контакт углеводородное сырье с катализатором в присутствии водорода, существенно снизить содержание асфальтенов, металлов, серы и других примесей, одновременно улучшая отношение водорода к углероду (H/C) и превращая это сырье по большей или меньшей части в более легкие фракции. Под гидрообработкой (HDT) понимаются, в частности, реакции гидробессеривания (HDS), которыми обозначают реакции, позволяющие удалить серу из сырья с получением H_2S , реакции гидродеазотирования (HDN), которыми обозначают реакции, позволяющие удалить азот из сырья с получением NH_3 , и реакции гидродеметаллирования, которыми обозначают реакции, позволяющие удалить металлы из сырья путем осаждения, а также гидрирование, гидродезоксигенирование, гидродеароматизацию, гидроизомеризацию, гидродеалкилирование и гидродеасфальтирование.

Существует два типа способов гидрообработки, позволяющих очистить такие тяжелые фракции, как остатки атмосферной дистилляции (RA) или вакуумной дистилляции (RSV), а именно способы в неподвижном слое и способы в кипящем слое. Zong и др. (Recent Patents on Chemical Engineering, 2009, 2, 22-36) приводят обзор различных способов, известных для обработки тяжелых нефтяных фракций.

В промышленности наиболее распространена технология в неподвижном слое ввиду ее технической завершенности, низкой стоимости и стабильной и надежной эффективности. В таких способах сырье движется через несколько реакторов с неподвижным слоем, установленных последовательно, причем первый или первые реакторы применяются, чтобы осуществить главным образом гидродеметаллирование сырья (этап HDM), а также частично гидробессеривание, а последний или последние реакторы применяются для осуществления глубокого рафинирования сырья (этап гидрообработки HDT) и, в частности, гидробессеривания (этап HDS). Потоки отбираются из последнего реактора HDT.

Способы в неподвижном слое ведут к повышенной эффективности рафинирования (получение фракций $370^{\circ}C +$ с менее 0,5% вес. серы и содержащих менее 20 ч./млн металлов), исходя из сырья, содержащего до 5% вес. серы и до 300 ч./млн металлов, в частности, никеля и ванадия). Различные потоки, полученные таким образом, могут служить основой для получения тяжелых мазутов хорошего качества, газойля и бензина или применяться как сырье для других установок, таких как установки каталитического крекинга.

Известно, что при содержании металлов выше этого уровня первые слои катализатора могут быстро дезактивироваться из-за происходящего значительного осаждения металлов. Чтобы компенсировать эту дезактивацию, в таком случае повышают температуру реактора. Однако это повышение температуры способствует отложению 5 кокса, ускоряющему процессы внутризеренного (закупорка пор катализатора) и межзеренного (забивка катализитического слоя) засорения. Поэтому при содержании металлов в сырье выше этого уровня обычно предпочтительны способы в кипящем слое. Действительно, одна проблема, возникающая при катализитической гидрообработке 10 этого сырья в неподвижном слое, связана с тем, что при реакциях гидрообработки нефтяных фракций, содержащих металлоорганические комплексы, большинство этих комплексов разрушается в присутствии водорода, сероводорода и катализатора гидрообработки. Металл, образующий эти комплексы, осаждается тогда в виде твердого сульфида, который будет связываться на катализаторе. Это имеет место, в частности, 15 в случае комплексов ванадия, никеля, железа, натрия, титана, кремния и меди, которые естественным образом присутствуют в сырой нефти в более или менее значительных количествах, в зависимости от происхождения нефти, и которые при операциях перегонки имеют тенденцию концентрироваться во фракциях с высокой точкой кипения, 20 в частности, в остатках. К отложению этих примесей добавляются также отложения кокса, и все это имеет тенденцию быстро дезактивировать и забивать катализитическую систему. Эти явления ведут к прекращению работы установок гидрообработки для замены твердых веществ и к чрезмерному расходу катализатора, что специалисты хотят минимизировать.

Другой проблемой, возникающей при катализитической гидрообработке этого сырья в неподвижном слое, является забивка. Известно, что катализитические слои, в частности 25 верхние части катализитических слоев и, в частности, верхние части первого катализитического слоя, находящиеся в контакте с сырьем, способны забиваться довольно быстро из-за асфальтенов и осадков, содержащихся в сырье, что выражается сначала в увеличении потери напора и в необходимости рано или поздно останавливать установку для замены катализатора.

30 Из этого следует, что приходится останавливать установку для замены дезактивированных и/или забитых первых катализитических слоев. Таким образом, эти типы способов гидрообработки сырья должны быть оформлены так, чтобы позволить как можно более длительный рабочий цикл без остановки установки.

Уровень техники

35 Вышеуказанные недостатки, связанные с расположением неподвижных слоев, пытались разрешить разными способами, в частности, используя защитные слои, размещенные до главных реакторов. Основной задачей защитных слоев является защита расположенных ниже по схеме катализаторов главных реакторов гидрообработки путем проведения частичного деметаллирования и отфильтровывания частиц, 40 содержащихся в сырье, которые могут привести к забивке. Как правило, защитные слои вводят в секцию HDM процесса гидрообработки тяжелых фракций, включающую обычно первую секцию HDM, а затем вторую секцию HDT. Хотя защитные слои обычно применяют для осуществления первого гидродеметаллирования и фильтрования, в этих реакторах неизбежно будут иметь место и другие реакции гидрообработки (HDS, HDN 45 и т.п.) из-за присутствия водорода и катализатора.

Таким образом, предусматривалась возможность установить один или несколько реакторов с движущимся слоем в начале этапа HDM (US3910834 или GB2124252). Эти движущиеся слои могут двигаться прямоточно (например, способ HYCON компании

SHELL) или противоточно (например, способ OCR компании Chevron Lummus Global и способ HYVAHL-M™ от авторов настоящей заявки).

Рассматривалось также добавление защитного реактора с неподвижным слоем перед реакторами HDM (US4118310 и US3968026). Чаще всего этот защитный реактор может быть замкнут накоротко благодаря использованию, в частности, отсечного клапана. В результате получают временную защиту главных реакторов от забивки.

Аналогично также была описана, в частности, настоящим заявителем (FR2681871 и US5417846) система, позволяющая сочетать отличные характеристики неподвижного слоя с повышенными рабочими показателями для обработки сырья с высоким

содержанием металлов, которая состоит в способе гидрообработки, по меньшей мере двухэтапном, тяжелой углеводородной фракции, содержащей асфальтены, серосодержащие примеси и металлические примеси, в котором в ходе первого этапа, называемого HDM, в условиях HDM углеводородное сырье и водород проводят через катализатор HDM, а затем в ходе последующего второго этапа проводят, в режиме

HDT, поток, выходящий с первого этапа, через катализатор HDT. Этап HDM включает в себя одну или несколько зон HDM с неподвижными слоями, которым предшествуют по меньшей мере две защитные зоны HDM, называемые также "взаимозаменяемыми реакторами", также с неподвижными слоями, расположенными последовательно, для циклического применения, состоящего в последовательном повторении этапов b) и c), определенных ниже:

а) этап, на котором защитные зоны используются все вместе в течение периода длительностью не больше времени дезактивации и/или забивки одной из них,

б) этап, на котором дезактивированная и/или забитая защитная зона замыкается накоротко, и катализатор, который в ней содержится, регенерируют и/или заменяют

свежим катализатором, и на котором используется другая или другие защитные зоны, в) этап, на котором защитные зоны используются все вместе, причем защитная зона, катализатор которой был регенерирован в ходе предыдущего этапа, снова подсоединяется, и указанный этап продолжается в течение периода длительностью не больше времени дезактивации и/или забивки одной из защитных зон.

Этот способ, известный под названием HYVAHL-F™, позволяет достичь суммарного обессеривания выше 90% и суммарной степени деметаллирования порядка 95%.

Применение взаимозаменяемых реакторов позволяет непрерывную циклическую работу.

Было неожиданно обнаружено, что можно увеличить длительность использования взаимозаменяемых реакторов, прежде чем станет необходимой замена катализатора,

содержащегося во взаимозаменяемых реакторах. Таким образом, настоящее изобретение улучшает рабочие характеристики взаимозаменяемых реакторов, которые описаны заявителем в патенте FR2681871, вводя после этапов, в ходе которых сырье проходит последовательно через все защитные зоны, дополнительные этапы, на которых поток сырья, подаваемого в первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем,

частично перебрасывают в ближайшую защитную зону, предпочтительно постепенно. Таким образом, на этих дополнительных этапах сырье вводят одновременно в две соседние защитные зоны. Этот переброс потока позволяет замедлить увеличение потери напора в первой защитной зоне, находящейся в контакте с сырьем, и, таким образом, продлить срок ее работы. Введение части сырья в ближайшую нижнюю по потоку зону,

в то время как другая часть сырья продолжает проходить через первую зону, находящуюся в контакте с сырьем, позволяет обойти и, следовательно, "разгрузить" первую защитную зону. Часть сырья, введенного в ближайшую нижнюю по потоку зону, проходит, таким образом, через гораздо менее забитую и/или дезактивированную

зону, чем первая зона.

Равным образом ряд технологических факторов, относящихся к способу осуществления этого переброса, в частности, момент начала этапа переброса, количество сырья, вводимого в ближайшую зону в начале этапа переброса, и возрастание его 5 введения в дальнейшем позволяют оптимизировать время работы каждой защитной зоны и, следовательно, продлить полный цикл взаимозаменяемых реакторов.

Это продление цикла влечет повышение рабочих характеристик установки, а также 10 экономию времени, снижение эксплуатационных затрат и снижение расхода свежего катализатора. Таким образом, задачей настоящего изобретения является повышение продолжительности цикла работы защитных зон.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение предлагает усовершенствование описанного в патенте FR2681871 способа гидрообработки, обеспечиваемое защитными зонами (взаимозаменяемые 15 реакторы). Функционирование защитных зон согласно FR2681871 описано на фигуре 1, показывающей две защитные зоны (или взаимозаменяемые 20 реакторы) R1a и R1b. Этот способ содержит ряд циклов, каждый из которых включает четыре последовательных этапа:

- первый этап (называемый далее "этап а"), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1a, а затем через реактор R1b,
- второй этап (называемый далее "этап б"), в ходе которого сырье проходит только 25 через реактор R1b, а реактор R1a замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора,
- третий этап (называемый далее "этап с"), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1b, а затем через реактор R1a,
- четвертый этап (называемый далее "этап д"), в ходе которого сырье проходит 30 только через реактор R1a, а реактор R1b замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора.

В ходе технологического этапа а) сырье вводится по линии 3 и линии 21, содержащей клапан V1, открытый к линии 21', и в защитный реактор R1a, содержащий неподвижный 35 каталитический слой А. В этот период клапаны V3, V4 и V5 закрыты. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линии 23, линии 26, содержащей открытый клапан V2, и линии 22' в защитный реактор R1b, содержащий неподвижный каталитический слой В. Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линиям 24 и 24', содержащим открытый клапан V6, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

В ходе технологического этапа б) клапаны V1, V2, V4 и V5 закрыты, и сырье вводится 40 по линии 3 и линии 22, содержащей клапан V3, открытый к линии 22', в реактор R1b. В этот период поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линиям 24 и 24', содержащим открытый клапан V6, и по линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

В ходе этапа с) клапаны V1, V2 и V6 закрыты, а клапаны V3, V4 и V5 открыты. Сыре 45 вводится по линии 3 и линиям 22 и 22' в реактор R1b. Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линии 24, линии 27, содержащей открытый клапан V4, и линии 21' в защитный реактор R1a. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линиям 23 и 23', содержащим открытый клапан V5, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

В ходе этапа д) клапаны V2, V3, V4 и V6 закрыты, а клапаны V1 и V5 открыты. Сыре 50 вводится по линии 3 и линиям 21 и 21' в реактор R1a. В этот период поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линиям 23 и 23', содержащим открытый

клапан V5, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

Затем цикл начинается снова. Операции над клапанами установки, делающие возможным функционирование взаимозаменяемых реакторов согласно патенту FR2681871, приведены в таблице 1.

Таблица 1 Операции над клапанами вблизи взаимозаменяемых реакторов, согласно FR2681871								
Этап цикла		Вмешательство	V1	V2	V3	V4	V5	V6
a	R1A+R1B	-	O*	O	F**	F	F	O
b	R1B	R1A	F	F	O	F	F	O
c	R1B+R1A	-	F	F	O	O	O	F
d	R1A	R1B	O	F	F	F	O	F
a	R1A+R1B	-	O	O	F	F	F	O

*O=открыт, **F=закрыт

Настоящее изобретение улучшает работу защитных зон, описанных в уровне техники, благодаря введению в этот способ после этапов, в ходе которых сырье проходит последовательно через все защитные зоны, дополнительных этапов, на которых поток сырья, подаваемый на первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, частично перебрасывается в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, предпочтительно постепенно.

В частности, настоящее изобретение относится к способу гидрообработки тяжелой углеводородной фракции, содержащей асфальтены, осадки, примеси, содержащие серу, азот и металлы, в котором углеводородное сырье и водород проводят в условиях гидрообработки через катализатор гидрообработки, в по меньшей мере двух защитных зонах гидрообработки с неподвижными слоями, каждая из которых содержит по меньшей мере один каталитический слой, причем защитные зоны расположены последовательно, чтобы применяться циклически, причем цикл состоит в последовательном повторении этапов b), c) и c'), определенных ниже:

- этап a), на котором сырье проходит через все защитные зоны в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,

- этап a'), на котором часть сырья продолжает проходить через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другая часть сырья вводится в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не больше времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,

- этап b), на котором дезактивированная и/или забитая защитная зона замыкается накоротко, и катализатор, который в ней содержится, регенерируют и/или заменяют свежим катализатором, и на котором используется другая или другие защитные зоны,

- этап c), на котором сырье проходит через все защитные зоны, причем защитную зону, катализатор которой был регенерирован в ходе предыдущего этапа, снова подсоединяют таким образом, чтобы она располагалась по потоку за всеми другими защитными зонами, и указанный этап продолжается в течение периода продолжительностью не более времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,

- этап c'), на котором одна часть сырья продолжает проходить через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другая часть сырья вводится в ближайшую, нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не более времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем.

Защитные зоны, в частности, первая защитная зона, находящаяся в контакте с сырьем, постепенно насыщается металлами, коксом, осадками и различными примесями. Когда катализатор или катализаторы, которые в них содержатся, станут практически насыщены металлами и различными примесями, эти зоны следует отсоединить, чтобы 5 осуществить замену или регенерацию катализаторов. Предпочтительно катализаторы заменяют. Этот момент называется временем дезактивации и/или забивки. Хотя время дезактивации и/или забивки меняется в зависимости от сырья, рабочих условий и от используемых катализаторов, обычно оно выражается в падении кATALитических свойств катализатора (увеличение концентрации металлов и/или примесей в 10 выходящем потоке), в повышении температуры, необходимой для поддержания неизменной гидрообработки или в частном случае забивки в значительном увеличении потери напора. Потерю напора Δp , выражающую степень забивки, измеряют непрерывно в течение всего цикла для каждой из зон, ее можно определить по 15 увеличению давления, являющемуся следствием частичной блокировки прохождения через зону. Аналогично температуру измеряют непрерывно в течение всего цикла в каждой из двух зон.

Чтобы определить время дезактивации и/или забивки, специалист сначала определяет максимально допустимое значение потери напора Δp и/или температуры в зависимости от обрабатываемого сырья, рабочих условий и выбранных катализаторов, начиная с 20 которого следует произвести отсоединение защитной зоны. Таким образом, время дезактивации и/или забивки определяется как время, когда достигается предельное значение потери напора и/или температуры. Предельное значение потери напора и/или температуры устанавливается как общее правило при первом пуске реакторов. В случае процесса гидрообработки тяжелых фракций предельное значение потери напора 25 составляет обычно от 0,3 до 1 МПа (3-10 бар), предпочтительно от 0,5 до 0,8 МПа (5-8 бар). Предельное значение температуры составляет обычно от 400°C до 430°C, здесь и далее в тексте эта температура соответствует средней измеренной температуре кatalитического слоя. Другим предельным значением для температур, указывающим, что произошла дезактивация (меньше экзотермических реакций), является то, что 30 перепад температуры (ΔT) по кatalитическому слою становится меньше 5°C независимо от величины средней температуры.

Согласно настоящему изобретению, поток сырья, подаваемый на первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, частично перебрасывают в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону ранее момента дезактивации и/или забивки.

Способ согласно изобретению описывается с помощью фигуры 1, показывающей 35 систему с двумя взаимозаменяемыми защитными зонами. Этот способ содержит ряд циклов, каждый из которых включает шесть последовательных этапов:

- этап а), на котором сырье проходит последовательно через защитные зоны R1a и R1b, в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки зоны 40 R1a,
- этап а') (этап переброса), на котором одна часть сырья продолжает проходить через зону R1a, а другая часть сырья вводится в зону R1b в течение периода длительностью не больше времени дезактивации и/или забивки зоны R1a,
- этап б), в ходе которого сырье проходит только через реактор R1b, а реактор R1a 45 замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора,
- этап с), на котором сырье проходит последовательно через зоны R1b и R1a в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки R1b,
- этап с') (этап переброса), на котором одна часть сырья продолжает проходить через

зону R1b, а другая часть сырья вводится в зону R1a в течение периода длительностью не больше времени дезактивации и/или забивки зоны R1b,

- этап d), в ходе которого сырье проходит только через реактор R1a, а реактор R1b замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора.

- 5 В ходе технологического этапа а) сырье вводится по линии 3 и линиям 21 и 21', содержащим открытый клапан V1, в защитный реактор R1a, содержащий неподвижный слой А катализатора. В этот период клапаны V3, V4 и V5 закрыты. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линии 23, линии 26, содержащей открытый клапан V2, и по линии 22' в защитный реактор R1b, содержащий неподвижный слой В катализатора.
- 10 Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линиям 24 и 24', содержащим открытый клапан V6, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

Постепенно защитные зоны, в частности, первая защитная зона, находящаяся в контакте с сырьем (R1a), будут забиваться и/или дезактивироваться. Тогда наблюдается увеличение потери напора и/или существенное снижение эффективности катализатора, что требует повышения температуры. В таком случае переходят к этапу а'), на котором одна часть сырья продолжает проходить через зону R1a, а другая часть сырья вводится в зону R1b. Таким образом, часть сырья вводится по линии 3 и линиям 21 и 21', содержащим открытый клапан V1 (называемый также главным клапаном), в защитный реактор R1, а другая часть сырья вводится по линии 3 и линиям 22 и 22', содержащим открытый клапан V3 (называемый также клапаном переброса), в защитную зону R1b. В этот период клапаны V4 и V5 закрыты. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линии 23, линии 26, содержащей открытый клапан V2, и линии 22' в защитный реактор R1b, соединяясь, таким образом, с другой частью сырья, введенной напрямую. Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линиям 24 и 24', содержащим открытый клапан V6, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14. Этап а') продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто предельное значение потери напора и/или температуры для зоны R1a.

Затем переходят к этапу б), в ходе которого сырье проходит только через реактор R1b, а реактор R1a замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора.

30 Так, согласно фигуре 1, клапаны V1, V2, V4 и V5 закрыты, и сырье вводится по линии 3 и линиям 22 и 22', содержащим открытый клапан V3, в реактор R1b. В этот период поток из реактора R1b проводится по линиям 24 и 24', содержащим открытый клапан V6, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

После нового подсоединения реактора R1a, катализатор в котором был 35 регенерирован или заменен, ниже по потоку от реактора R1b переходят к технологическому этапу с), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1b, а затем через реактор R1a. В ходе этого этапа с) клапаны V1, V2 и V6 закрыты, а клапаны V3, V4 и V5 открыты. Сырье вводится по линии 3 и линиям 22 и 22' в реактор R1b. Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линии 24, линии 40 27, содержащей открытый клапан V4, и линии 21' в защитный реактор R1a. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линиям 23 и 23', содержащим открытый клапан V5, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

Постепенно защитные зоны, в частности, первая защитная зона, находящаяся в контакте с сырьем (R1b), будут забиваться и/или дезактивироваться. Тогда аналогично 45 тому, как делалось на этапе а'), переходят к частичному перебросу сырья в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, что обозначено как этап с'). Так, согласно фигуре 1, открывают, кроме того, клапан V1 зоны R1a. Таким образом, одна часть сырья вводится по линии 3 и линиям 22 и 22', содержащим открытый клапан V3 (называемый

также главным клапаном), в защитный реактор R1b, а другая часть сырья вводится по линии 3 и линиям 21 и 21', содержащим открытый клапан V1 (называемый также клапаном переброса), в защитную зону R1a. В этот период клапаны V2 и V6 закрыты. Поток, выходящий из реактора R1b, проводится по линии 24, линии 27, содержащей 5 открытый клапан V4, и линии 21' в защитный реактор R1a, соединяясь, таким образом, с другой частью сырья, введенной напрямую. Поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линиям 23 и 23', содержащим открытый клапан V5, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14. Этап с') продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто предельное значение потери напора и/или температуры для зоны R1b.

10 Затем переходят к этапу d), в ходе которого сырье проходит только через реактор R1a, а реактор R1b замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора. Так, согласно фигуре 1, клапаны V2, V3, V4 и V6 закрыты, а клапаны V1 и V5 открыты. Сырье вводится по линии 3 и линиям 21 и 21' в реактор R1a. В этот период поток, выходящий из реактора R1a, проводится по линиям 23 и 23', содержащим открытый 15 клапан V5, и линии 13 в секцию основной гидрообработки 14.

Затем цикл начинается снова. Операции над клапанами установки, делающие возможным функционирование взаимозаменяемых реакторов согласно изобретению, приведены в таблице 2.

20 Таблица 2
Операции над клапанами для системы взаимозаменяемых реакторов согласно изобретению

Этап цикла		Вмешательство	V1	V2	V3	V4	V5	V6
a	R1A+R1B	-	O*	O	F**	F	F	O
a'	R1A+R1B	-	O	O	O	F	F	O
b	R1B	R1A	F	F	O	F	F	O
c	R1B+R1A	-	F	F	O	O	O	F
c'	R1B+R1A	-	O	F	O	O	O	F
d	R1A	R1B	O	F	F	F	O	F
a	R1A+R1B	-	O	O	F	F	F	O

* O=открыт, **F=закрыт

Предпочтительно часть сырья, вводимая в ближайшую нижнюю по потоку защитную 30 зону на этапах a') и c'), не превышает 50% от всего сырья. Максимальная величина раскрытия клапана, питающего ближайшую нижнюю по потоку зону (клапан переброса), составляет в таком случае 50%. Действительно, если в ближайшую нижнюю по потоку зону ввести более 50% сырья (то есть в первую зону, находящуюся в контакте с сырьем, ввести меньше 50%), то возникает опасность, что обе зоны будут забиты и/ 35 или дезактивированы в один и тот же момент, достигая одновременно максимальных значений потери напора и/или температуры. Это может привести к нарушению работы цикла взаимозаменяемых реакторов. Действительно, чтобы обеспечить хорошую работу обоих реакторов в непрерывном режиме, нужно иметь достаточно времени для этапа регенерации и/или замены катализатора (этап b) и d)) в реакторе, прежде чем в другом 40 реакторе будет достигнуто предельное значение потери напора и/или температуры, требующее замены его катализатора.

Несколько рабочих параметров позволяют оптимизировать время функционирования каждой защитной зоны, оптимизируя, в частности, способ одновременного введения сырья в две соседние защитные зоны на этапах a') и c'). Эти параметры относятся к:

- 45 - моменту начала этапа переброса,
 - количеству сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в начале этапа переброса (начальное раскрытие клапана переброса),
 - постепенному увеличению количества сырья, вводимого в ближайшую нижнюю

по потоку зону на этапе переброса (постепенное раскрытие клапана переброса).

Момент переброса соответствует моменту начала ввода части сырья в ближайшую нижнюю по потоку зону при продолжении подачи в первую зону, находящуюся в контакте с сырьем. Это время предпочтительно составляет от 30 до 95%, более

5 предпочтительно от 60 до 90% от времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем. Действительно, продолжительность цикла увеличивается тем сильнее, чем больше запаздывает момент переброса, то есть момент, когда зона в первом положении уже вполне заполнена забивающим материалом.

Другим параметром, позволяющим оптимизировать время работы, является

10 количество сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку зону в начале этапов переброса а') и с'). Клапаны переброса (V3 на этапе а') и V1 на этапе с')) позволяют контролировать количество сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку зону. Количество сырья, которое продолжают вводить в первую зону, находящуюся в контакте с сырьем, тем самым еще снижается (в результате регулирования главных 15 клапанов VI на этапе а') и V3 на этапе с')). Часть сырья, вводимая в ближайшую нижнюю по потоку зону в начале этапов а') и с'), выраженная в объемных процентах, составляет от 0 до 50%, предпочтительно от 20 до 40% от всего сырья. Минимальное значение 0% введения сырья в начале этапа требует увеличения количества сырья, вводимого позднее. Предпочтительно избегать введения более 50% сырья в ближайшую нижнюю по потоку 20 зону из-за упомянутого выше риска одновременной забивки обеих зон.

Другим важным параметром, позволяющим оптимизировать время работы, является увеличение количества сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку зону на этапах а') и с'). Предпочтительно указанная часть сырья, вводимая в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону увеличивается на этапах а') и с') постепенно, что

25 выражается в постепенном раскрытии клапана переброса одновременно с постепенным закрытием главного клапана в таком же масштабе. Постепенное увеличение можно осуществлять непрерывно или ступенчато. Увеличение количества сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку зону, может задаваться как процентная доля 30 увеличения на один процент времени дезактивации и/или забивки первой зоны, находящейся в контакте с сырьем. Предпочтительно оно составляет от 0,02 до 4%, предпочтительно от 0,02 до 1% на 1% времени дезактивации и/или забивки. Предпочтительно избегать повышения, ведущего к введению более 50% сырья в ближайшую нижнюю по потоку зону по вышеупомянутым причинам риска одновременной забивки обеих зон.

35 В одной предпочтительной форме осуществления применяется секция кондиционирования катализатора, позволяющая на ходу, то есть без прекращения работы установки, переключать эти защитные зоны: сначала система, работающая при умеренном давлении (от 10 до 50 бар, но предпочтительно от 15 до 25 бар) позволяет обеспечить следующие действия на отсоединенном защитном реакторе: промывка, 40 отпарка, охлаждение перед выгрузкой отработанного катализатора; затем нагрев и сульфирование после загрузки свежего катализатора; затем другая система наддува/броса давления и клапанные краны подходящей технологии позволят эффективно переключать эти защитные зоны без остановки установки, то есть не влияя на рабочие характеристики, поскольку все операции промывки, отпарки, выгрузки отработанного 45 катализатора, загрузки свежего катализатора, нагрева, сульфирования проводятся на отсоединенном реакторе или защитной зоне. Альтернативно в секции кондиционирования может использоваться предварительно активированный катализатор, чтобы упростить процедуру переключения без остановки производства.

Каждая защитная зона содержит по меньшей мере один каталитический слой (например, 1, 2, 3, 4 или 5 каталитических слоев). Предпочтительно каждая защитная зона содержит один каталитический слой. Каждый каталитический слой содержит по меньшей мере один слой катализатора, содержащий один или несколько катализаторов, возможно дополненный по меньшей мере одним инертным слоем. Катализаторы, используемые в каталитическом слое или слоях, могут быть одинаковыми или разными.

Таким образом, способ гидрообработки с взаимозаменяемыми реакторами позволяет существенно увеличить продолжительность цикла. На этапах а') и с') часть сырья имеет укороченное время пребывания во взаимозаменяемых реакторах из-за обхода первой зоны. Поэтому, чтобы удерживать постоянную степень гидрообработки на выходе из последнего реактора, температуру в зонах постепенно повышают. Эту температуру также обычно повышают во время цикла, чтобы противодействовать дезактивации катализатора. Однако это повышение температуры способствует отложению кокса, ускоряющему процессы забивки. Таким образом, чтобы ограничить слишком большое повышение температуры, фракция, вводимая в ближайшую защитную зону на этапах а') и с'), должна быть ограничена. Количество сырья, вводимого в ближайшую нижнюю по потоку зону, определяется оптимизацией между увеличением продолжительности цикла и ограниченным повышением температуры.

Согласно одному предпочтительному варианту, сырье проходит на входе каждой защитной зоны через фильтрующую распределительную тарелку, состоящую из одной ступени или двух последовательных ступеней, причем указанная тарелка расположена выше по потоку от каталитического слоя или слоев. Эта фильтрующая тарелка, описанная в патенте US2009177023, позволяет уловить забивающие частицы, содержащиеся в сырье, с помощью особой распределительной тарелки, содержащей фильтрующую среду. Таким образом, фильтрующая тарелка позволяет увеличить экономию времени в процессе гидрообработки, используя взаимозаменяемые защитные зоны. Эта фильтрующая тарелка позволяет одновременно распределить газовую фазу (водород и газообразная часть сырья) и жидкую фазу (жидкая часть сырья), подаваемую в реактор, обеспечивая одновременно функцию фильтрации по отношению к примесям, содержащимся в сырье. Равным образом фильтрующая тарелка обеспечивает более однородное распределение смеси по всей поверхности каталитического слоя и снижает проблемы неравномерного распределения в фазе забивки самой тарелки.

Более точно фильтрующая тарелка представляет собой устройство фильтрации и распределения, причем указанное устройство содержит тарелку, установленную выше по потоку от слоя катализатора, причем указанная тарелка состоит из базовой поверхности, по существу горизонтальной и жестко соединенной со стенками реактора, на которой установлены по существу вертикальные трубы, открытые на их верхнем конце для доступа газа и на нижнем конце для отведения смеси газ-жидкость, предназначенней для подачи на слой катализатора, расположенный ниже по потоку, причем в указанных трубках на определенной доле их высоты проделана непрерывная боковая прорезь или проделаны боковые отверстия для доступа жидкости, причем указанная тарелка несет фильтрующий слой, окружающий трубы, и указанный фильтрующий слой состоит из по меньшей мере одного слоя частиц с размером меньше или равным размеру частиц каталитического слоя. Фильтрационный слой состоит из частиц, обычно инертных, но может также содержать по меньшей мере один слой катализатора, идентичного или относящегося к тому же семейству, что и катализатор каталитического слоя. Этот последний вариант позволяет уменьшить объем

катализитических слоев в реакторе.

Фильтрующая распределительная тарелка может также содержать две ступени и состоять из двух последовательных тарелок: первая тарелка, несущая защитный слой, состоящий из инертных частиц, и по меньшей мере один слой катализатора, идентичный или относящийся к тому же семейству, что и катализатор катализитического слоя. Эта тарелка описана в патенте US2009177023. Слой размещен на решетке, жидккая фаза течет через защитный слой, а газ течет через трубы, пересекающие защитный слой и первую тарелку. В конце забивки жидкость и газ вытекают одновременно через трубы, позволяя второй тарелке продолжать обеспечивать ее функцию распределения. Вторая тарелка обеспечивает функцию распределения газа и жидкости: она может состоять из трубок с боковыми отверстиями для прохождения жидкости или состоять из "bubble-cap" (колпачки) или "vapor-lift" (термосифон).

Согласно другому варианту, способ гидрообработки по настоящему изобретению может содержать более двух взаимозаменяемых реакторов (например, 3, 4 или 5), работающих по тому же принципу переключения и частичного переброса потока.

В случае, представленном на фигуре 2, где защитная зона содержит 3 реактора, способ, в его предпочтительной форме осуществления, будет содержать ряд циклов, каждый из которых включает девять последовательных этапов:

- этап а), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1a, затем

20 через реактор R1b и, наконец, через реактор R1c,

- этап а') (этап переброса), в ходе которого одна часть сырья продолжает проходить через реактор R1a, затем через реактор R1b, а другая часть сырья вводится напрямую в R1b, затем все сырье проходит через реактор R1c,

- этап b), в ходе которого сырье проходит через реактор R1b, затем через реактор

25 R1c, причем реактор R1a замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора,

- этап с), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1b, затем

через реактор R1c и, наконец, через реактор R1a,

- этап с') (этап переброса), в ходе которого одна часть сырья продолжает проходить через реактор R1b, затем через реактор R1c, а другая часть сырья вводится напрямую

30 в реактор R1c, и затем все сырье проходит через реактор R1a,

- этап d), в ходе которого сырье проходит через реактор R1c, затем через реактор R1a, причем реактор R1b замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора,

- этап e), в ходе которого сырье проходит последовательно через реактор R1c, затем

через реактор R1a и, наконец, через реактор R1b,

- этап e') (этап переброса), в ходе которого одна часть сырья продолжает проходить через реактор R1c, затем через реактор R1a, а другая часть сырья вводится напрямую в реактор R1a, и затем все сырье проходит через реактор R1b,

- этап f), в ходе которого сырье проходит через реактор R1a, затем через реактор R1b, причем реактор R1c замкнут накоротко для регенерации и/или замены катализатора.

40 В случае, схематически показанном на фигуре 2, способ действует эквивалентно способу, описанному в связи с фигурой 1 (номера позиций для линий не воспроизводятся в целях удобочитаемости).

В ходе этапа а) клапаны V1, V2, V7 и V8 открыты, а клапаны V3, V5, V6, V9 и V10 закрыты.

45 В ходе этапа а') клапаны V1, V2, V3, V7 и V8 открыты, а клапаны V5, V6, V9 и V10 закрыты.

В ходе этапа б) клапаны V3, V7 и V8 открыты, а клапаны V1, V2, V5, V6, V9 и V10 закрыты.

В ходе этапа с) клапаны V3, V7, V9 и V5 открыты, а клапаны V1, V2, V6, V8 и V10 закрыты.

В ходе этапа с') клапаны V3, V10, V7, V9 и V5 открыты, а клапаны V1, V2, V6 и V8 закрыты.

⁵ В ходе этапа d) клапаны V10, V9 и V5 открыты, а клапаны V1, V2, V3, V6, V7 и V8 закрыты.

В ходе этапа е) клапаны V10, V9, V2 и V6 открыты, а клапаны V1, V3, V5, V7 и V8 закрыты.

¹⁰ В ходе этапа е') клапаны V10, V1, V9, V2 и V6 открыты, а клапаны V3, V5, V7 и V8 закрыты.

В ходе этапа f) клапаны V1, V2 и V6 открыты, а клапаны V3, V5, V7, V8, V9 и V10 закрыты.

Различные варианты описанного выше способа для системы из двух взаимозаменяемых реакторов применимы также к системе, состоящей из более двух ¹⁵ взаимозаменяемых реакторов. Эти различные варианты представляют собой, в частности: систему кондиционирования, возможность иметь более двух каталитических слоев на реактор, момент переброса, количество сырья, вводимого вначале в ближайшую нижнюю по потоку зону, и его постепенное увеличение со временем, поддержание ²⁰ степени HDM путем повышения температуры и введение фильтрующей тарелки на входе каждого реактора.

Способ согласно изобретению может с выгодой применяться при температуре в интервале от 320°C до 430°C, предпочтительно от 350°C до 410°C, при парциальном давлении водорода, благоприятно составляющем от 3 МПа до 30 МПа, предпочтительно от 10 до 20 МПа, при объемной скорости (VVH), благоприятно составляющей от 0,05 ²⁵ до 5 объема сырья на объем катализатора в час, и при отношении газообразного водорода к жидкому углеводородному сырью, благоприятно составляющем от 200 до 5000 нормальных кубических метров на кубический метр, предпочтительно от 500 до 1500 нормальных кубических метров на кубический метр. Величина VVH в каждом взаимозаменяемом реакторе, находящемся в действии, предпочтительно составляет ³⁰ примерно от 0,5 до 4 ч⁻¹, чаще всего примерно от 1 до 2 ч⁻¹. Суммарную величину VVH для взаимозаменяемых реакторов и величину VVH для каждого реактора выбирают таким образом, чтобы осуществить максимальную HDM при контролируемой температуре реакции (ограничение экзотермичности).

Используемые катализаторы гидрообработки предпочтительно являются известными ³⁵ катализаторами и, как правило, гранулированными катализаторами, содержащими на подложке по меньшей мере один металл или соединение металла, обладающего гидрирующей-дегидрирующей функцией. Эти катализаторы предпочтительно являются катализаторами, содержащими по меньшей мере один металл группы VIII, выбранный обычно из группы, состоящей из никеля и/или кобальта, и/или по меньшей мере один ⁴⁰ металл группы VIB, предпочтительно молибден и/или вольфрам. Используемая подложка также обычно выбрана из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния, алюмосиликатов, оксида магния, глин и смесей по меньшей мере двух из этих минералов.

До введения сырья катализаторы, используемые в способе согласно настоящему ⁴⁵ изобретению, предпочтительно подвергают сульфирующей обработке, позволяющей преобразовать, по меньшей мере частично, металлические соединения в сульфид перед их контактом с обрабатываемым сырьем. Эта активирующая сульфирующая обработка хорошо известна специалисту и может быть осуществлена любым способом, уже

описанным в литературе, либо *in situ*, то есть в реакторе, либо *ex situ*.

Сырье, обрабатываемое в способе согласно изобретению, предпочтительно выбрано из остатков атмосферной дистилляции, вакуумных остатков, полученных прямой перегонкой, сырой нефти, легчайших нефтяных фракций, деасфальтированных масел,

5 остатков с процессов конверсии, таких, например, как остатки с коксования, гидроконверсии в неподвижном слое, в кипящем слое или же в движущемся слое, тяжелые масла любого происхождения, в частности, полученные из битуминозных песков или сланцев, взятых по отдельности или в смеси. Это сырье благоприятно может использоваться как есть или разбавленным углеводородной фракцией или смесью

10 углеводородных фракций, которые могут быть выбраны из продуктов процесса каталитического крекинга в псевдоожженном слое (FCC, аббревиатура от английского названия Fluid Catalytic Cracking), масла легкой фракции (LCO, аббревиатура от английского названия Light Cycle Oil - легкий рецикловый газойль), масла тяжелой

15 фракции (HCO - аббревиатура от английского названия Heavy Cycle Oil - тяжелый рецикловый газойль), декантированного масла (DO аббревиатура от английского названия Decanted Oil), остатков FCC, или могут поступать с перегонки фракций газойля, в частности, полученных вакуумной перегонкой, обозначаемых, согласно английской терминологии, VGO (Vacuum Gas Oil - вакуумный газойль). Тяжелое сырье

20 предпочитительно может также содержать фракции, поступающие с процесса сжижения угля, ароматические экстракти или любые другие углеводородные фракции, или же ненефтяное сырье, такое как газообразные и/или жидкое (не содержащие или содержащие мало твердых веществ) производные термической конверсии (с или без катализатора и с или без водорода) угля, биомассы или промышленных отходов, как, например, рецикловые полимеры.

25 Указанные тяжелые фракции содержат обычно более 1% вес. молекул с точкой кипения выше 500°C, имеют содержание металлов Ni+V выше 1 в.ч./млн, предпочтительно выше 20 в.ч./млн, содержание асфальтенов, осажденных в гептане, выше 0,05% вес., предпочтительно выше 1% вес.

Способ гидрообработки согласно изобретению позволяет осуществить HDM сырья 30 на 50% и выше на выходе взаимозаменяемых реакторов (более точно иметь степень HDM от 50 до 95%) благодаря выбору VVH и эффективности катализатора HDM.

Способ гидрообработки согласно изобретению, использующий систему взаимозаменяемых защитных зон, содержащий по меньшей мере один этап постепенного переключения, предпочтительно предшествует способу гидрообработки тяжелого 35 углеводородного сырья в неподвижном слое или кипящем слое.

Предпочтительно он предшествует способу Hyvahl-FTTM от фирмы-заявителя, содержащему по меньшей мере один этап гидродеметаллизации и по меньшей мере один этап гидробессеривания.

Способ согласно изобретению предпочтительно вводят в схему выше секции HDM, 40 причем взаимозаменяемые реакторы используются в качестве защитных слоев. В случае, показанном на фигуре 1, сырье 1 поступает в один или несколько взаимозаменяемых защитных реакторов по линии 1 и выходит из этих реакторов по линии 13. Сырье, выходящее из защитного реактора(ов), поступает по линии 13 в секцию гидрообработки 14, более точно в секцию HDM 15, содержащую один или несколько реакторов. Поток 45 из секции HDM 15 отбирают по линии 16, а затем проводят в секцию HDT 17, содержащую один или несколько реакторов. Конечный поток отводят по линии 18.

Пример 1 (не по изобретению)

Сырье состоит из смеси (70/30% вес.) остатков атмосферной дистилляции (RA),

происходящих с Ближнего Востока (Arabian Medium), и остатков вакуумной дистилляции (VR), происходящих с Ближнего Востока (Arabian Light). Эта смесь характеризуется высокой вязкостью (0,91 сПз) при температуре окружающей среды, плотностью 994 кг/м³, высоким содержанием кокса по Конрадсону (14% вес.) и асфальтенов (6% вес.) и повышенным содержанием никеля (22 в.ч./млн), ванадия (99 в.ч./млн) и серы (4,3% вес.).

Процесс гидрообработки осуществляется согласно способу, описанному в FR2681871, и включает применение двух взаимозаменяемых реакторов. В эти два реактора загружают катализатор гидродеметаллирования HDM CoMoNi/оксид алюминия. Цикл определен как включающий этапы с а) по д). Время дезактивации и/или забивки достигается, когда потеря напора достигнет 0,7 МПа (7 бар), и/или когда средняя температура слоя достигнет 405°C, и/или когда перепад температуры по каталитическому слою станет меньше 5°C.

Процесс осуществляется при давлении 19 МПа, температуре в начале цикла 360°C и в конце цикла 400°C и при VVH=2 ч⁻¹ для каждого реактора, что позволяет удерживать степень деметаллирования около 60%.

Таблица 3 и фигура 3 показывают продолжительность работы (в днях) для способа согласно FR 2681871. Так, как видно из фигуры 3, кривая для реактора R1a согласно уровню техники (базовый случай R1a) показывает в начале цикла увеличение потери напора в первом реакторе R1a до его максимально допустимого значения ($\Delta p=0,7$ МПа или 7 бар), начиная с которой нужно приступать к замене катализатора. Таким образом, в ситуации, соответствующей уровню техники (FR268187), время работы реактора R1a составляет 210 дней. Во время замены катализатора в реакторе R1a потеря напора в реакторе R1b достигает примерно 3 бар. В ходе следующей фазы, когда сырье проходит через реактор R1b, а затем через реактор R1a, содержащий новый катализатор, потеря напора в реакторе R1b увеличивается до максимально допустимого значения, которое достигается после 320 дней работы. Для этих взаимозаменяемых реакторов можно предусмотреть второй цикл, заменяя катализатор в реакторе R1b.

Таким образом, время дезактивации и/или забивки (или продолжительность работы) первой зоны составляет 210 дней. В итоге наблюдаемая продолжительность цикла составляет 320 дней для первого цикла и 627 для двух циклов.

Пример 2 (согласно изобретению)

Процесс гидрообработки повторяют с тем же сырьем, на том же катализаторе и в тех же рабочих условиях, что и в примере 1, за исключением того, что осуществляют переброс согласно изобретению в момент, составляющий 80% от времени дезактивации и/или забивки первой зоны (то есть через 168 дней=80% × 210 дней). Процентная доля сырья, вводимого во вторую защитную зону в начале этапа а') или с'), составляет 0% при увеличении до 0,7% на один процент времени дезактивации и/или забивки. Степень HDM поддерживается на уровне 60%.

Таблица 3 и фигура 3 показывают увеличение времени работы (в днях) для способа согласно изобретению (пример 2) и для способа согласно уровню техники (пример 1).

Таблица 3
Увеличение времени работы (дни)

Ситуация	Пример 1 (не по изобретению) (дни)	Пример 2 (согласно изобретению) (дни)	Разница (дни)	Разница (%)
Время R1a Цикл 1	210	285	75	36
Время R1b Цикл 1	320	418	98	31

Время R1a Цикл 2	487	637	150	31
Время R1b Цикл 2	627	814	187	30

Фигура 3 показывает изменение потери напора со временем, измеренное в зонах R1a и R1b согласно уровню техники (FR268187) и согласно изобретению.

Согласно настоящему изобретению, в момент времени, составляющий 80% от времени дезактивации и/или забивки R1a (то есть через 168 дней), добавляется этап, на котором одновременно вводят часть сырья в реактор R1a и в реактор R1b (случай PPRS1 R1a). В таком случае видно, что потеря напора усиливается менее быстро (бифуркация на кривых для R1a согласно уровню техники и согласно изобретению), что позволяет достичь максимальной потери напора ($\Delta p=0,7$ МПа или 7 бар) позднее и, следовательно, увеличить время работы реактора R1a до 285 дней ($\Delta t_{C1-R1a}=75$ дней)). Затем потеря напора в реакторе R1a резко падает, так как система переходит на этап b), на котором катализатор в реакторе R1a регенерируют и/или заменяют. Тогда сырье проходит только через реактор R1b, а затем, после замены, через R1b и R1a. Замена катализатора занимает, как правило, 20 дней. Кривая R1b показывает потерю напора во втором реакторе R1b в зависимости от времени (базовый случай R1b и PPRS1 R1b согласно изобретению). Наблюдается то же явление увеличения времени до окончания этапа c'): $\Delta t_{C1-R1b}=98$ дней. Таким образом, время работы реактора R1b составляет 418 дней, что дает выигрыш времени работы примерно 30%.

Фигура 3 показывает также второй цикл взаимозаменяемых реакторов. Выигрыш времени после 2 последовательных циклов составляет в таком случае $\Delta t_{C2-R1a}=150$ дней после этапа a') и $\Delta t_{C2-R1b}=187$ дней после этапа c'). Видно, что чем больше циклов, тем более значителен выигрыш времени, так как время, достигнутое в первом цикле, добавляется ко времени, достигнутому во втором.

Таким образом, представляется, что способ гидродеметаллирования согласно изобретению позволяет повысить продолжительность работы цикла примерно на 30% при сохранении степени HDM 75%, эквивалентной степени HDM, получаемой в способе согласно уровню техники.

Формула изобретения

1. Способ гидрообработки тяжелого углеводородного сырья, содержащего асфальтены, осадки, примеси, включающие серу, азот и металлы, в котором углеводородное сырье и водород проводят в условиях гидрообработки через катализатор гидрообработки в по меньшей мере двух защитных зонах гидрообработки с неподвижными слоями, каждая из которых содержит по меньшей мере один каталитический слой, причем защитные зоны размещены последовательно, с возможностью их циклического применения, причем цикл состоит в последовательном повторении этапов b), c) и c'), на которых:

- a) сырье пропускают через все защитные зоны в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,
- 45 а') часть сырья продолжают пропускать через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другую часть сырья вводят в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не больше времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,
- b) дезактивированную и/или забитую защитную зону замыкают накоротко, а

катализатор, который в ней содержится, регенерируют и/или заменяют свежим катализатором, и на котором используется другая или другие защитные зоны,

с) сырье пропускают через все защитные зоны, причем защитную зону, катализатор которой был регенерирован в ходе предыдущего этапа, снова подсоединяют таким образом, чтобы она располагалась вниз по потоку за всеми другими защитными зонами, и указанный этап продолжается в течение периода, составляющего часть времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем,

с') одну часть сырья продолжают пропускать через первую защитную зону, находящуюся в контакте с сырьем, а другую часть сырья вводят в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону в течение периода продолжительностью не больше времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем.

2. Способ по п. 1, в котором на этапах а') и с') указанная часть сырья, вводимая в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, не превышает 50% от всего сырья.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором на этапах а') и с') указанную часть сырья, вводимую в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, постепенно увеличивают.

4. Способ по предыдущему пункту, в котором постепенное увеличение осуществляют непрерывно или ступенчато.

5. Способ по п. 3, в котором увеличение части сырья, вводимой в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, составляет от 0,02 до 4% на один процент времени

дезактивации и/или забивки.

6. Способ по п. 3, в котором увеличение части сырья, вводимой в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, составляет от 0,02 до 1% на один процент времени дезактивации и/или забивки.

7. Способ по п. 1, в котором этапы а) и с) проводятся в течение периода, составляющего от 30 до 95% от времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем.

8. Способ по п. 1, в котором этапы а) и с) проводятся в течение периода, составляющего от 60 до 90% от времени дезактивации и/или забивки первой защитной зоны, находящейся в контакте с сырьем.

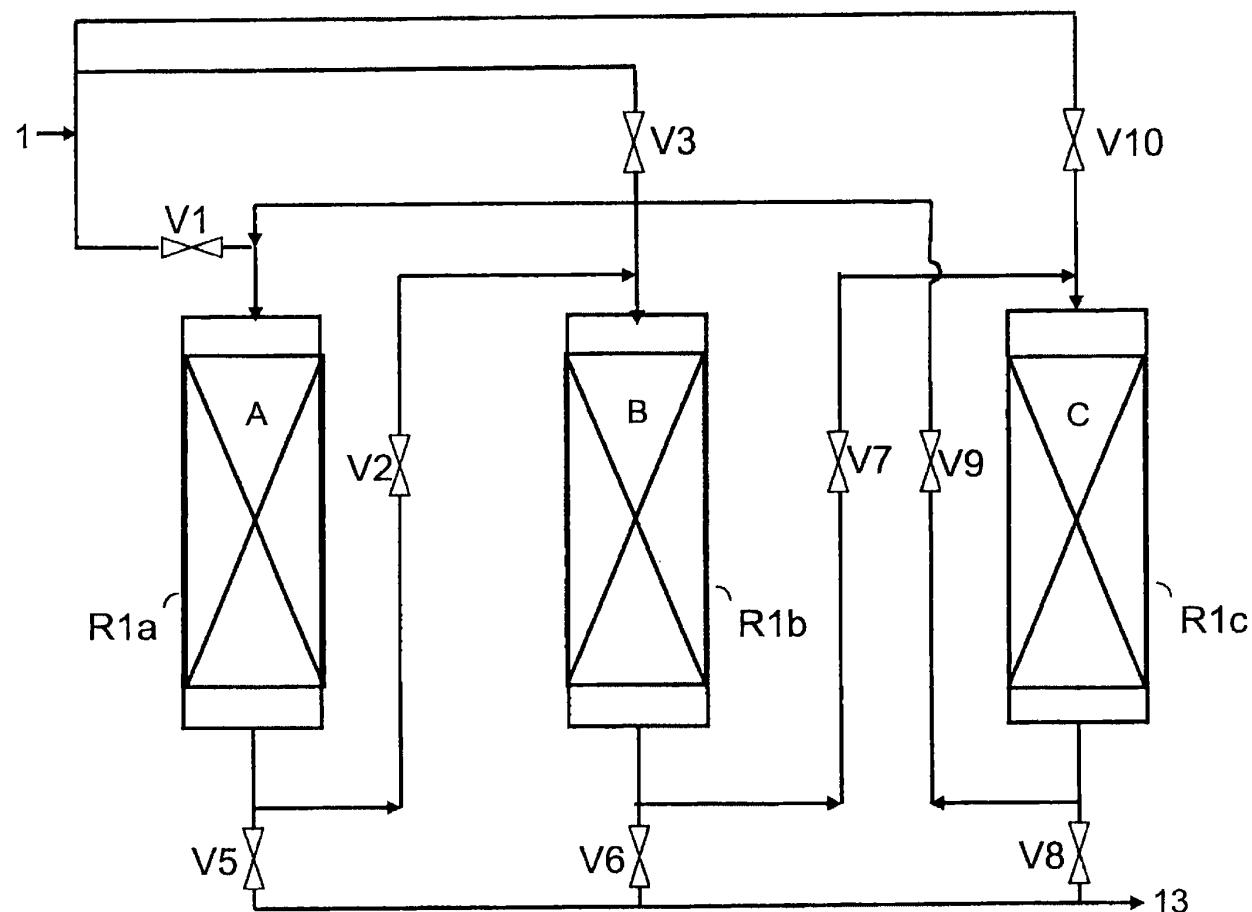
9. Способ по п. 1, в котором указанная другая часть сырья, вводимая в начале этапов а') и с') в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, выраженная в объемных процентах, составляет от 0 до 50% от всего сырья.

10. Способ по п. 1, в котором указанная другая часть сырья, вводимая в начале этапов а') и с') в ближайшую нижнюю по потоку защитную зону, выраженная в объемных процентах, составляет от 20 до 40% от всего сырья.

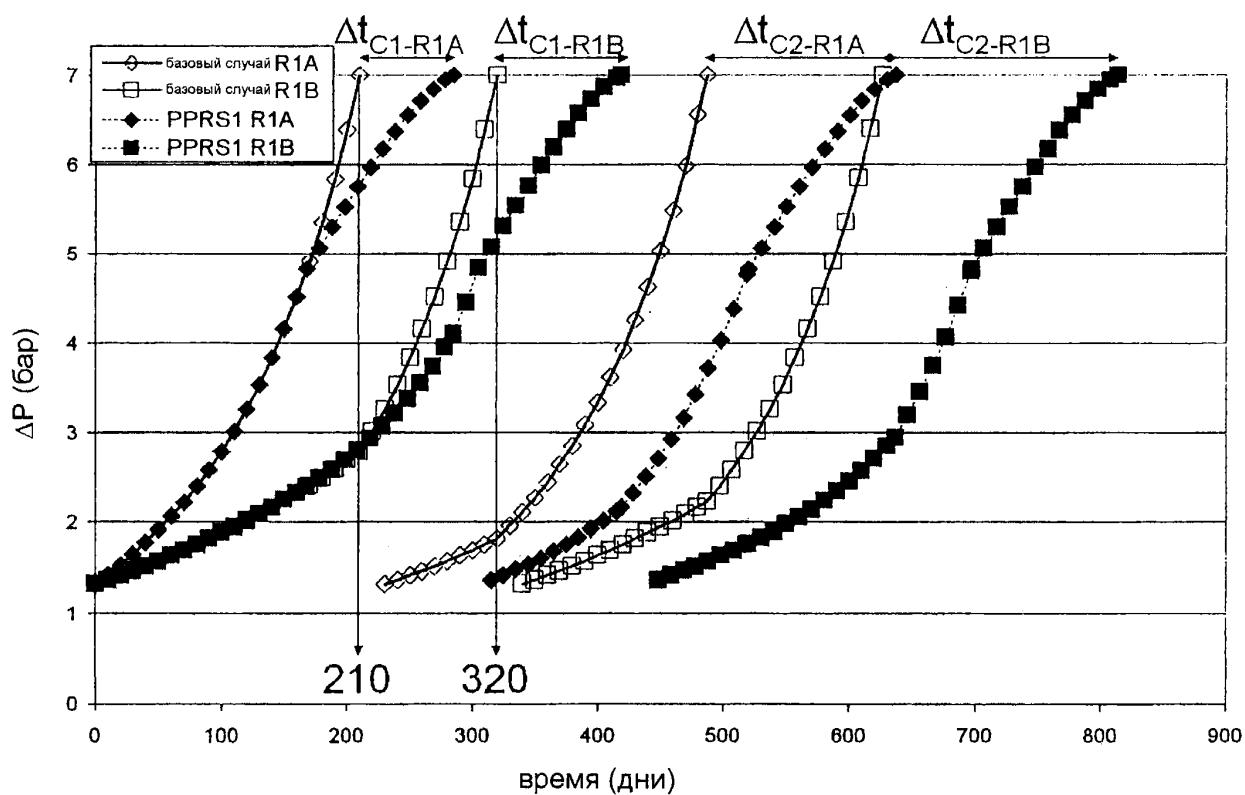
11. Способ по п. 1, причем степень гидрообработки поддерживают посредством повышения температуры.

12. Способ по п. 1, причем сырье на входе каждой защитной зоны пропускают через фильтрующую распределительную тарелку, состоящую из единственной ступени или двух последовательных ступеней, причем указанная тарелка расположена вверх по потоку до каталитического слоя или слоев.

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что он предшествует гидрообработке в неподвижном слое или кипящем слое.



Фиг. 2



Фиг. 3