



(51) МПК

C10G 65/12 (2006.01)*C10G 45/02* (2006.01)*C10G 47/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009146977/04, 17.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2008 FR 0807270

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2011 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.03.2014 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1600491 A1, 30.11.2005. US 2004055934
A1, 25.03.2004. SU 490295 A3, 30.10.1975. JP
8012978 A, 16.01.1996. SU 407937 A1,
10.12.1973.

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

**ВЕРСТРАТЕ Ян (FR),
ДЮЛО Юг (FR),
БЕРТОНСИНИ Фабрис (FR),
САНЧЕС Эрик (FR)**

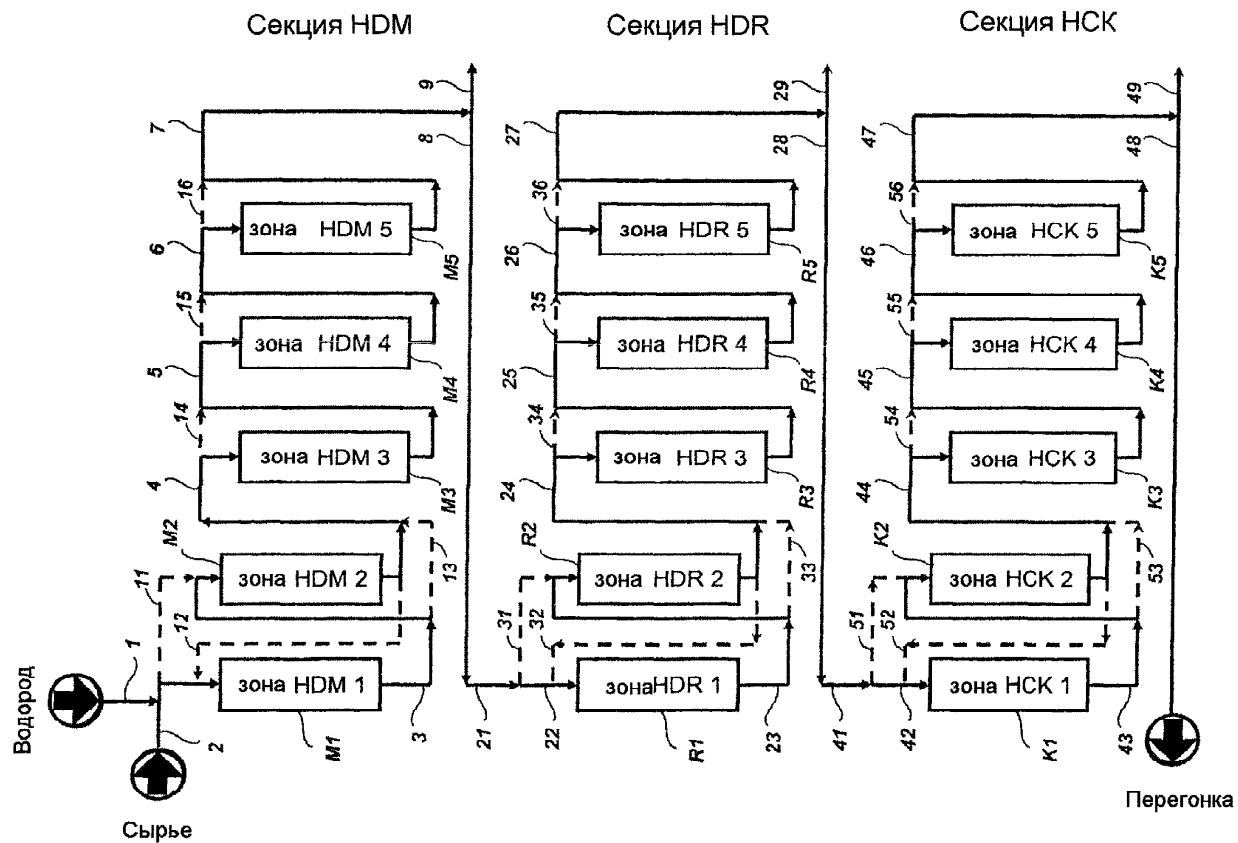
(73) Патентообладатель(и):

ИФП (FR)**(54) СПОСОБ ГИДРОКРЕКИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТОРОВ ПЕРИОДИЧЕСКОГО
ДЕЙСТВИЯ И СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО 200 М.Д.МАСС.-2% МАСС. АСФАЛЬТЕНОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу гидрокрекинга углеводородного сырья, содержащего 200 м.д.- мас. 2% асфальтенов и/или больше 10 м.д. мас. металлов. Способ включает в себя гидродеметаллирование по меньшей мере в 2 реакционных зонах периодического действия, содержащих катализатор гидродеметаллирования и возможно катализатор гидродеазотирования, затем гидроочистку для понижения

содержания органического азота с последующими гидрокрекингом в неподвижном слое и стадией перегонки. Настоящее изобретение дает возможность прямой обработки видов сырья, содержащих количества, значительно превышающие известные спецификации; эти виды сырья можно обрабатывать индивидуально или в смеси, сохраняя при этом продолжительность традиционного цикла. 17 з.п. ф-лы, 4 пр., 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10G 65/12 (2006.01)*C10G 45/02* (2006.01)*C10G 47/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009146977/04, 17.12.2009**(24) Effective date for property rights:
17.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:

18.12.2008 FR 0807270(43) Application published: **27.06.2011 Bull. 18**(45) Date of publication: **20.03.2014 Bull. 8**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):

VERSTRATE Jan (FR),**DJuLO Jug (FR),****BERTONSINI Fabris (FR),****SANChES Ehrik (FR)**

(73) Proprietor(s):

IFP (FR)**(54) HYDROCRACKING METHOD USING REACTORS OF PERIODIC ACTION AND RAW MATERIAL CONTAINING 200 PPM WT 2% OF MASSES OF ASPHALTENES**

(57) Abstract:

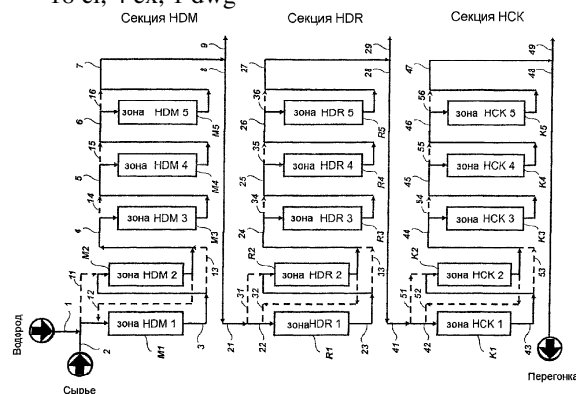
FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention refers to a hydrocracking method of hydrocarbon raw material containing 200 ppm - wt 2% of asphaltenes and/or more than 10 ppm wt of metals. The method involves hydrodemetallisation at least in two reaction zones of periodic action, which contain a hydrodemetallisation catalyst and possibly hydrodenitration; then, hydraulic cleaning to reduce content of organic nitrogen with further hydrocracking in a fixed bed and by a distillation stage.

EFFECT: invention provides a possibility of direct treatment of raw material types containing the amounts considerably exceeding known

specifications; those raw material types can be treated individually or in a mixture, thus maintaining durability of a traditional cycle.

18 cl, 4 ex, 1 dwg



ОПИСАНИЕ

Настоящее изобретение относится к очистке и конверсии сырья, которое представляет собой тяжелые углеводородные фракции, в состав которых кроме прочего входят серосодержащие, азотсодержащие и металлические примеси.

Преимущественно это вакуум-дистилляты и деасфальтированные масла в качестве одного сырья или в смеси. Жидкое сырье содержит асфальтены из расчета по меньшей мере 200 м.д. масс. и не более 2% масс. и/или не более 10 м.д. масс. металлов (главным образом никель и ванадий).

В патенте FR2840621 описан способ гидрокрекинга типичного сырья, которое содержит по меньшей мере 20 объемных % и зачастую по меньшей мере 80 объемных % соединений с температурой кипения выше 340°C. Предпочтительно это типичное сырье имеет точку кипения T5 выше 340°C и предпочтительно выше 370°C, т.е. 95% соединений, присутствующих в сырье, имеют точку кипения выше 340°C и предпочтительно выше 370°C. Содержание азота в углеводородном сырье, обработанном традиционным способом, обычно больше 500 м.д. масс. Главным образом содержание серы составляет от 0,01 до 5% масс. и содержание металлов меньше 5 м.д. масс. Содержание асфальтенов меньше 200 м.д. масс. Требования к чистоте сырья налагаются в связи с необходимостью устойчивости используемых каталитических слоев для того, чтобы экономически выгодная продолжительность цикла составляла примерно 3 года.

Обрабатываемым сырьем являются, например, вакуум-дистилляты, деасфальтированные масла, сырье, происходящее из установок для экстракции ароматических веществ, базовые масла и т.д.

Обработка сырья этого типа в настоящее время производится способами с использованием неподвижных слоев. В этих способах с использованием неподвижных слоев сырье циркулирует по нескольким каталитическим слоям, расположенным последовательно, в одном или нескольких реакторах, при этом один или несколько первых каталитических слоев функционируют в качестве защитного слоя и используются главным образом для осуществления в них гидродеметаллирования (HDM) сырья, а также частично гидроочистки, при этом один или несколько следующих каталитических слоев используются для осуществления глубокой гидроочистки (HDR) сырья и, в частности, гидродеазотирования (HDN) и гидрообессеривания (HDS) прежде, чем проводить гидрокрекинг сырья в одном или нескольких последних каталитических слоях. Потоки, вытекающие из последнего каталитического слоя, затем фракционируют для получения различных нефтяных фракций.

Рекомендованный способ, таким образом, заключается в использовании перед секцией гидрокрекинга (где используется цеолитсодержащий катализатор, аморфный или смешанный) секции гидроочистки на аморфном катализаторе со слабой кислотностью.

Несмотря на использование лучших каталитических систем было замечено, что длительность процесса может существенно сократиться при использовании сырья, содержащего больше 200 м.д. масс. асфальтенов и/или больше 10 м.д. масс. металлов. Действительно, катализаторы быстро насыщаются металлами и, следовательно, дезактивируются. Это приводит к ухудшению рабочих характеристик дегидрометаллирования и деасфальтизации, что ведет к ускоренной дезактивации катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга. Для компенсации этой дезактивации можно повышать температуру, но это способствует образованию кокса

и увеличению потерь сырья. В результате приходится останавливать работу установки гидрокрекинга по меньшей мере каждые 6-10 месяцев для замены дезактивированных или забитых каталитических слоев, при этом такая операция может продолжаться больше месяца, что уменьшает производительность установки.

Обычно обработка сырья, содержащего больше 200 м.д. масс. асфальтенов, а также тяжелых деасфальтированных фракций нефти и вакуум-дистиллятов, происходящих из термических способов и/или гидроконверсии, таких как способы гидроконверсии остатков в неподвижном слое (Huvahl, например), в кипящем слое (H-Oil, например) или в шламе (HDH+, например) требуют соответствующей предварительной обработки.

В уровне техники такая обработка сырья могла бы привести к независимому и/или кумулятивному изменению почасовой объемной пропускной способности (VVH) или, главным образом, к изменению рабочих условий способа, таких как температура и частичное давление водорода. Эти изменения рабочих условий и/или схемы способа существенно увеличили бы капиталовложения и стоимость в целях сохранения той же продолжительности цикла промышленного способа.

Настоящее изобретение предлагает преодолеть такое изменение рабочих условий, сохраняя при этом продолжительность цикла способа гидрокрекинга, эквивалентную переработке сырья, типичного для гидрокрекинга.

В патенте EP 1343857, который относится к обработке разнообразного сырья от дистиллятов до остатков, содержание металлов находится главным образом в интервале от 1 до 1500 м.д. масс., а в остатках содержание асфальтенов может превышать 2% масс. Обработка заключается в гидродеметаллировании (HDM) с последующим гидрообессериванием (HDS), при этом перед зоной(ми) HDM находятся по меньшей мере две защитные зоны, содержащие катализатор типа HDM, являющиеся регенерируемыми. После регенерации in-situ катализатора защитной зоны, ее повторно подключают, как было ранее (режим, называемый здесь «простым») или в другом порядке (режим, называемый здесь «обменным»).

Настоящее изобретение дает возможность прямой обработки видов сырья, содержащих количества, значительно превышающие известные спецификации; эти виды сырья можно обрабатывать индивидуально или в смеси, сохраняя при этом продолжительность традиционного цикла.

Сырье, которое можно обрабатывать согласно изобретению, содержит обычно по меньшей мере 200 м.д. масс. и не более 2% масс. асфальтенов и/или 10 м.д. масс. металлов (никеля и ванадия).

Цель каталитического гидрокрекинга этого сырья заключается в том, чтобы одновременно очищать его, т.е. существенно снизить содержание в нем металлов, серы, азота и других примесей, улучшая отношение водорода к углероду (H/C), и превращая его более или менее частично в более легкие фракции, при этом различные получаемые таким образом потоки могут являться основой для производства бензина, газойля и жидкого топлива высокого качества или сырья для других установок очистки, такой как каталитический крекинг вакуумдистиллятов или каталитический крекинг остатков.

Проблема, связанная с каталитическим гидрокрекингом этого сырья с высоким содержанием асфальтенов, является сложной: с одной стороны, азотсодержащие соединения, содержащиеся в этом сырье, существенно ингибируют каталитическую активность самих катализаторов гидрокрекинга, главным образом цеолитсодержащих катализаторов, аморфных или смешанных; с другой стороны, асфальтены и металлы,

содержащиеся в этом сырье, постепенно осаждаются на катализаторе в виде кокса и сульфидов металлов и быстро дезактивируют и забивают каталитическую систему, вызывая необходимость в остановке для ее замены. К тому же эти продукты ингибируют реакцию гидродеазотирования (HDN).

Способы каталитического гидрокрекинга сырья этого типа, следовательно, должны быть такими, чтобы обеспечивать наиболее возможно длительный цикл без остановки установки, при этом цель заключается в достижении трехлетнего рабочего цикла.

Было отмечено, что способ по изобретению позволяет значительно продлить продолжительность цикла с высокими техническими характеристиками гидроочистки и гидрокрекинга, сохраняя при этом устойчивость продуктов.

В способе по настоящему изобретению используют катализатор гидрокрекинга в неподвижном слое. Тяжелое углеводородное сырье, содержащее по меньшей мере 200 м.д. масс. и не более 2% масс. асфальтенов и/или не более 10 м.д. масс. металлов (главным образом никеля и ванадия), обрабатывают в секции гидродеметаллирования, затем в секции глубокой гидроочистки и затем в самой секции гидрокрекинга.

Более конкретно, изобретение относится к способу гидрокрекинга углеводородного сырья, содержащего от 200 м.д. масс. до 2% масс. асфальтенов и/или не более 10 м.д. масс. металлов, в котором:

указанное сырье подвергают гидродеметаллированию при 300°C и 450°C при полном давлении от 50 до 300 бар и при отношении водород/углеводороды от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³, при этом указанную обработку проводят по меньшей мере в 2 реакционных зонах периодического действия, при этом каждая содержит по меньшей мере один катализатор гидродеметаллирования и возможно катализатор гидродеазотирования,

затем по меньшей мере часть потока, который по меньшей мере частично демультифицирован и возможно частично деазотирован, подвергают гидроочистке в секции гидроочистки, содержащей по меньшей мере один катализатор гидрообработки, для понижения содержания органического азота ниже 20 м.д. масс., при этом гидроочистку проводят при температуре от 300°C до 450°C, при полном давлении от 50 до 300 бар, при отношении водород/углеводороды от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³,

затем по меньшей мере часть потока, который по меньшей мере частично деазотирован, подвергают гидрокрекингу в секции гидрокрекинга, содержащей по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга в неподвижном слое, при температуре от 300°C до 450°C, при полном давлении от 50 до 300 бар и при отношении водород/углеводороды от 300 Нм³/м³ до 3000 Нм³/м³,

затем по меньшей мере часть потока, прошедшего гидрокрекинг, перегоняют путем атмосферной перегонки для получения по меньшей мере одной фракции газойля, одной фракции нефти и одного атмосферного остатка, причем указанный остаток возможно по меньшей мере частично подвергают вакуумной перегонке для получения по меньшей мере одного вакуум-дистиллята и одного вакуумного остатка.

Преимущественно используют специальные катализаторы, адаптированные к каждому типу реакции (в каждой секции) в рабочих условиях, пригодных для каждого типа реакции.

Сырье

Сырье, поступающее в секцию HDM, которое можно обрабатывать по изобретению, содержит, обычно, по меньшей мере 200 м.д. масс. (часто по меньшей

мере 300 м.д., даже по меньшей мере 500 м.д. или по меньшей мере 1000 м.д.) и не более 2% масс. асфальтенов (зачастую не более 1% масс.) и/или 10 м.д. масс. металлов (обычно больше 10 м.д. масс Ni+V).

Это углеводородные фракции, содержащие кроме прочих серосодержащие, азотсодержащие, кислородсодержащие и металлические примеси (чаще всего никель и ванадий). Способ по изобретению наиболее пригоден для деасфальтированной нефти и вакуум-дистиллятов, по отдельности или в смеси, но другие виды сырья, отвечающие указанным выше критериям асфальтенов и металлов, являются пригодными. Эти другие виды сырья могут, например, являться смесями сырья. Таким образом сырье (зачастую вакуум-дистиллят (VGO) и/или деасфальтированная нефть (DAO)) можно смешивать с потоками, выходящими из конверсионных установок.

Более конкретно, эти виды внешнего сырья (происходящего из других установок, как например, установка термического крекинга, установка каталитического крекинга, установка коксования и/или установка ожижения угля) можно добавлять к свежему сырью и обрабатывать способом по изобретению, если смесь соответствует указанным выше критериям асфальтенов и металлов.

Секция гидродеметаллирования (HDM)

В нее поступает для обработки сырье, такое как определено выше в отношении содержания в нем асфальтенов и металлов.

Для проведения гидродеметаллирования идеальный катализатор гидродеметаллирования должен быть пригодным для обработки асфальтенов, содержащихся в сырье, обладая при этом высокой деметаллирующей способностью в сочетании с высокой способностью к удержанию металлов и высокой устойчивостью к коксованию. Обычно применяемые катализаторы содержат металлы групп VIII и VIB, нанесенные на аморфный носитель, чаще всего глинозем, и имеют макропористый объем, который является более или менее значительным в зависимости от содержания примесей (асфальтенов, металлов,...) в обрабатываемом сырье. Заявитель разработал такие катализаторы на особых макропористых носителях, таких как описаны, например, в патентах EP-B-98764, EP-B-113297 и EP-B-113284, которые придают ему именно те качества, которые требуются для осуществления этих превращений:

степень деметаллирования по меньшей мере от 10% до 95%,
макропористый объем (поры диаметром >25 нм) больше 5% общего пористого объема,
способность удерживать металлы главным образом больше 10% по отношению к массе нового катализатора, что позволяет получать более длительные рабочие циклы, высокая устойчивость к коксованию, даже при температурах выше 390°C, что способствует продлению продолжительности циклов, зачастую ограниченных повышенными потерями сырья и потерей активности, связанными с образованием кокса.

Эффективные катализаторы для секции HDM можно приобрести у поставщиков, известных специалисту, среди которых и в зависимости от характеристик сырья можно назвать катализаторы HMC841, HMC845, HMC945, HMC868, HF858, HM848, выпускаемых, например, фирмой AXENS.

Наиболее предпочтительно секция гидродеметаллирования содержит последовательность 2 или более катализаторов HDM, средний диаметр которых уменьшается в направлении движения сырья. Иными словами, сырье поступает на катализатор с самым большим средним диаметром и проходит через катализаторы с

уменьшающимся средним диаметром.

Преимущественно разные катализаторы секции HDM также имеют разную активность, связанную с изменением матрицы (изменение среди прочего используемого носителя, пористости, удельной поверхности,...) и/или состава катализатора (изменение среди прочего активных металлов, содержания активных металлов, видов легирующих веществ, содержания легирующих веществ,...).

Преимущественно в секции HDM находится последовательность из 2 или нескольких катализаторов гидродеметаллирования, активность которых растет в направлении течения сырья. Иными словами, сырье поступает на катализатор с самой слабой активностью и проходит через катализаторы, имеющие все более высокую активность.

Преимущественно для улучшения деазотирования, каждая из реакционных зон периодического действия секции гидродеметаллирования содержит катализатор гидродеметаллирования и катализатор гидродеазотирования.

Очень предпочтительно изобретением предлагается использовать в реакционных зонах HDM и HDR особую каталитическую систему (называемую здесь "grading"), которая будет описана ниже в описании секции глубокой гидроочистки.

Секцию HDM можно разделить на несколько реакционных зон. Под «реакционными зонами» понимают один или несколько реакторов или один или несколько каталитических слоев, находящихся в одном реакторе. Под «реакционными зонами периодического действия» понимают по меньшей мере два реактора периодического действия. В тексте «замкнутыми реакционными зонами» называются замкнутые зоны, не переключаемые для периодического действия (by-pass).

В способе по изобретению секция HDM состоит по меньшей мере из 2 реакционных зон периодического действия, за которыми возможно следует одна или несколько реакционных зон HDM окончательной обработки.

Преимущественно секция HDM состоит по меньшей мере из 2 реакционных зон периодического действия, содержащих по меньшей мере один слой катализатора, обеспечивающий одновременно гидродеметаллирование и частично гидродеазотирование.

Согласно изобретению сырье обрабатывают по меньшей мере в 2 реакционных зонах гидродеметаллирования с периодическим действием, каждая из которых содержит по меньшей мере один катализатор гидродеметаллирования и возможно содержит один катализатор деазотирования, и расположенных последовательно для циклического использования, заключающегося в последовательном повторе стадий b) и c), определяемых ниже:

а) стадия, на которой реакционные зоны используют все вместе в течение времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одной из них,

б) стадия, на которой по меньшей мере одна из реакционных зон периодического действия замыкается и катализатор, который она содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

с) стадия, на которой реакционные зоны используют все вместе, причем реакционные зоны, катализатор которых был регенерирован и/или заменен на предыдущей стадии, повторно присоединяются или в их первоначальные положения (режим, называемый «простым»), или в другое положение среди реакционных зон периодического действия (режим, называемый «обменным») и указанная стадия продолжается в течение времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одной из реакционных зон.

Предпочтительно в секции HDM реакционные зоны работают в режиме обмена, в котором реакционная зона, катализатор которой был заменен или регенерирован, повторно подключается так, чтобы находиться в последнем положении (по направлению течения сырья) в последовательности реакционных зон периодического действия секции HDM. Это преимущественное расположение позволяет улучшать производительность установки и продолжительность цикла способа.

В соответствии с другим вариантом осуществления секция HDM содержит по меньшей мере 2 параллельные реакционные зоны, часть которых работает, тогда как во второй части происходит регенерация или замена катализатора; при этом способ осуществляется в нормальном режиме только в части реакционных зон.

В соответствии с другим преимущественным расположением, возможно комбинируемым с предшествующими расположениями, каждая из реакционных зон периодического действия и/или реакционных зон HDM конечной обработки также содержит по меньшей мере один катализатор гидродеазотирования. Последний не отличается или отличается от катализатора секции глубокой гидроочистки. Катализаторы гидродеазотирования описаны ниже в описании секции глубокой гидроочистки.

Рабочие условия для осуществления HDM обычно следующие: температура от 300°C до 450°C, предпочтительно от 360°C до 420°C, общее давление от 50 до 300 бар, предпочтительно от 80 до 180 бар и отношение водорода к углеводородам от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³, предпочтительно от 500 Нм³/м³ до 1500 Нм³/м³. Условия функционирования различных реакционных зон HDM могут отличаться между собой.

Секция гидроочистки (HDR)

По меньшей мере часть потока (и главным образом весь поток), выходящего из секции HDM, направляется в секцию HDR. Главным образом его направляют прямо без отделения газообразной фазы, но разделение, например, испарением также вполне возможно.

Секция HDR содержит по меньшей мере одну реакционную зону, содержащую по меньшей мере один катализатор гидроочистки, обладающий высокой активностью при гидродеазотировании.

Так же как и в секции HDM можно предусмотреть несколько реакционных зон. Затем можно отсоединить одну или несколько из реакционных зон для замены или регенерации катализатора(ов), которые они содержат, и повторно присоединить их в простом или обменном режиме, как описано выше.

Для осуществления гидроочистки (главным образом HDS и HDN) катализаторы должны обладать высокой гидрирующей способностью для осуществления глубокой очистки продуктов: деазотирования, обессеривания и возможно последующего дегидрометаллирования и понижения содержания асфальтенов. Катализаторы гидроочистки можно выбирать из катализаторов, обычно используемых в этой области.

Катализатор гидроочистки предпочтительно может содержать матрицу, по меньшей мере один гидро-дегидрирующий элемент, выбираемый из группы, образованной элементами группы VIB и группы VIII периодической системы.

Матрица может состоять из соединений, используемых индивидуально или в смеси, таких как глинозем, галогенированный глинозем, кремнезем, кремнезем-глинозем, глины (выбираемые, например, из природных глин, таких как каолин или бентонит), магнезия, оксид титана, оксид бора, циркон, фосфаты алюминия, фосфаты титана, фосфаты циркония, уголь, алюминаты. Предпочтительно используют матрицы, содержащие глинозем во всех его формах, известных специалисту, и еще более

предпочтительно глиноземы, например, гамма-глинозем.

Гидро-дегидрирующий элемент можно выбирать из группы, образованной элементами группы VIB и неблагородными элементами группы VIII периодической системы. Предпочтительно гидро-дегидрирующий элемент выбирают из группы, образованной молибденом, вольфрамом, никелем и кобальтом. Предпочтительно гидро-дегидрирующий элемент содержит по меньшей мере один элемент группы VIB и по меньшей мере один неблагородный элемент группы VIII. Этот гидро-дегидрирующий элемент может, например, содержать комбинацию по меньшей мере одного элемента группы VIII (Ni, Co) и по меньшей мере одного элемента группы VIB (Mo, W).

Предпочтительно катализатор гидроочистки содержит, кроме того, по меньшей мере один легирующий элемент, наложенный на указанный катализатор и выбираемый из группы, образованной фосфором, бором и кремнием. В частности, катализатор гидроочистки может содержать в качестве легирующих элементов бор и/или кремний и возможно дополнительно фосфор. Содержание бора, кремния, фосфора главным образом составляют от 0,1% масс. до 20% масс., предпочтительно от 0,1 до 15% масс., более предпочтительно от 0,1 до 10% масс.

Катализатор гидроочистки может преимущественно содержать фосфор. Это соединение вносит кроме прочего два главных преимущества в катализатор гидроочистки: первым преимуществом является более легкое приготовление катализатора, в частности, во время пропитки гидро-дегидрирующего элемента, например, растворами на основе никеля и молибдена. Вторым преимуществом, которое дает данное соединение, является повышение гидрирующей активности катализатора.

Катализатор гидроочистки может содержать дополнительно по меньшей мере один элемент группы VIIA (предпочтительно хлор, фтор) и/или по меньшей мере один элемент группы IIIB (предпочтительно марганец), возможно по меньшей мере один элемент группы VB (предпочтительно ниобий).

В предпочтительном катализаторе гидроочистки общее содержание оксидов металлов групп VIB и VIII находится в диапазоне от 2% (предпочтительно 5%) до 40% масс., предпочтительно от 3% (предпочтительно 7%) до 30% масс., и выраженное металлическим оксидом массовое отношение металла (или металлов) группы VIB к металлу (или металлам) группы VIII находится в диапазоне от 20 до 1,25, предпочтительно от 10 до 2. Содержание оксида фосфора P_2O_5 может быть меньше 15% масс., предпочтительно меньше 10% масс. Предпочтительными носителями являются глинозем или кремний-глинозем, содержащий 5-95% SiO_2 , взятые отдельно или в смеси с цеолитом.

Другой катализатор гидроочистки содержит бор и/или кремний, предпочтительно бор и кремний, при этом указанный катализатор главным образом содержит в масс.% по отношению к общей массе указанного катализатора:

от 1 до 99%, предпочтительно от 10 до 98% и более предпочтительно от 15 до 95% по меньшей мере одной матрицы,

от 3 до 60%, предпочтительно от 3 до 45% и более предпочтительно от 3 до 30% по меньшей мере одного металла группы VIB,

возможно от 0 до 30%, предпочтительно от 0 до 25% и более предпочтительно от 0 до 20% по меньшей мере одного металла группы VIII,

от 0,1 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 15% и более предпочтительно от 0,1 до 10% бора и/или от 0,1 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 15% и более предпочтительно

от 0,1 до 10% кремния,

возможно от 0 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 15% и более предпочтительно от 0,1 до 10% фосфора и

возможно от 0 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 15% и более предпочтительно от 0,1 до 10% по меньшей мере одного элемента, выбираемого из группы VIIA, например, фтора.

Другой катализатор гидроочистки содержит:

от 1 до 95% масс. (% оксида) по меньшей мере одной матрицы, предпочтительно глинозема,

от 5 до 40% масс. (% оксида) по меньшей мере одного элемента группы VIB и не благородного элемента группы VIII,

от 0 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 20% масс. (% оксида) по меньшей мере одного элемента промотора, выбираемого из фосфора, бора, кремния,

от 0 до 20% масс. (% оксида) по меньшей мере одного элемента группы VIIB (например, марганца),

от 0 до 20% масс. (% оксида) по меньшей мере одного элемента группы VIIA (например, фтора, хлора) и

от 0 до 60% масс. (% оксида) по меньшей мере одного элемента группы VB (например, ниобия).

Главным образом предпочтительными являются катализаторы гидроочистки, имеющие следующие атомные отношения:

атомное отношение металлы группы VIII/металлы группы VIB в диапазоне от 0 до 1,

если В присутствует, атомное отношение В/металлы группы VIB в диапазоне от 0,01 до 3,

если Si присутствует, атомное отношение Si/металлы группы VIB в диапазоне от 0,01 до 1,5,

если Р присутствует, атомное отношение Р/металлы группы VIB в диапазоне от 0,01 до 1, и

атомное отношение элементы группы VIIA/металлы группы VIB в диапазоне от 0,01 до 2.

Наиболее предпочтительными катализаторами гидроочистки являются катализаторы NiMo и/или NiW на глиноземе, а также катализаторы NiMo и/или NiW на глиноземе, легированном по меньшей мере одним элементом из группы атомов, образованной фосфором, бором, кремнием и фтором.

Описанные выше катализаторы гидроочистки, таким образом, используются на стадии гидроочистки, часто называемой стадией гидрообработки.

Заявителем также были разработаны такие катализаторы. Например, можно назвать патенты, такие как патенты FR2904243, FR2903979, EP1892038.

Такие эффективные катализаторы для использования в секции HDR можно приобрести у поставщиков, известных специалисту, такие среди прочих и в зависимости от характеристик сырья, как катализаторы серий HR300 (HR348, HR360, например), HR400 (HR448, HR468, например) и HR500 (HR526, HR538, HR548, HR558, HR562, HR568 и HRK5587, например), выпускаемые фирмой AXEN. Тип катализатора выбирает специалист в зависимости от природы носителя и состава катализатора, основные компоненты которого были описаны выше.

Наиболее предпочтительно различные катализаторы секции HDR обладают также разной активностью в результате изменения матрицы (изменение, кроме прочего,

используемого носителя, пористости, удельной поверхности,...) и/или каталитического состава (изменение, кроме прочего, активных металлов, содержания активных металлов, типов легирующих добавок, содержания легирующих добавок,...).

Действительно секция HDR работает с последовательностью из 2 или нескольких катализаторов гидроочистки, активность которых усиливается в направлении течения сырья. Иными словами, сырье поступает на катализатор, имеющий самую слабую активность и проходит через катализаторы с усиливающейся активностью.

Преимущественно секция HDR работает с последовательностью из 2 или нескольких катализаторов гидроочистки, средний диаметр которых уменьшается в направлении течения сырья. Иными словами сырье поступает на катализатор с самым большим средним диаметром и проходит через катализаторы с уменьшающимся средним диаметром.

Недостаток катализатора с высокой гидрирующей способностью заключается в том, что он быстро дезактивируется в присутствии металлов и кокса. Действительно, он обладает слабой способностью удерживать металлы, производительность гидродеазотирования быстро снижается по мере отложения металлов. Поэтому комбинация одного или нескольких пригодных для осуществления HDM катализаторов, способная функционировать при относительно высокой температуре для осуществления главным образом гидродеасфальтизации и демееталлирования при помощи одного или нескольких катализаторов, пригодных для осуществления HDR, позволяет проводить HDR при относительно низких температурах, т.к. катализаторы HDR защищены от металлов и других примесей секцией HDM; таким образом, проводят глубокое гидрирование и ограничение коксования.

Комбинация зон HDM и HDR в отдельной каталитической системе

Предпочтительно для работы зоны HDM и HDR используют отдельную каталитическую систему (называемую здесь «grading»), которая содержит по меньшей мере два катализатора, один для гидродеметаллирования и другой для гидроочистки, указанные катализаторы содержат по меньшей мере один носитель, состоящий из пористого огнеупорного оксида, по меньшей мере один металл группы VIB и по меньшей мере два металла группы VIII, один из которых является главным промотором, называемым VIII-1, и один или несколько других, называемых сопромоторами VIII-i, где i находится в интервале от 2 до 5, и в этих катализаторах элементы группы VIII присутствуют в пропорциях, определяемых атомным отношением $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$ в интервале от 0,5 до 0,85, и по меньшей мере один катализатор гидродеметаллирования, и по меньшей мере один катализатор гидроочистки имеют одинаковое атомное отношение,

катализатор(ы) гидродеметаллирования содержат металл или металлы группы VIB в количестве от 2 до 9% масс. триоксида металла или металлов группы VIB по отношению к общей массе катализатора, и содержание металлов группы VIII в сумме составляет от 0,3 до 2% масс. оксида металлов группы VIII по отношению к общей массе катализатора,

катализатор(ы) гидроочистки содержит(ат) металл или металлы группы VIB в количестве отчетливо больше 9 и меньше 17% масс. триоксида металла или металлов группы VIB по отношению к общей массе катализатора, и содержание металлов группы VIII в сумме отчетливо больше 2 и меньше 5% масс. оксида металлов группы VIII по отношению к общей массе катализатора.

Преимущественно указанная каталитическая система содержит катализаторы HDM, имеющие макропористый объем (поры диаметром >25 нм) больше 5% общего

пористого объема (VPT). Преимущественно указанная каталитическая система содержит катализаторы HDR, имеющие макропористый объем меньше 10% общего пористого объема (VPT).

В предпочтительном варианте осуществления указанная каталитическая система используется в первой(ых) реакционной(ых) зоне(ах) периодического действия на входе в секцию HDM и в первой(ых) реакционной(ых) зоне(ах) на входе в секцию HDR. Чаще всего используются 2 реакционные зоны периодического действия секции HDM (которая предпочтительно не содержит других зон).

Секция HDR содержит главным образом одну или несколько замыкаемых реакционных зон, которые находятся за реакционными зонами, содержащими указанную каталитическую систему и которые предпочтительно содержат один или несколько катализаторов с содержанием металлов, превышающим содержание в указанной каталитической системе; эти катализаторы перечислены выше в описании катализаторов HDR. Это преимущественное расположение содействует гидродеазотированию и таким образом улучшает рабочие характеристики катализатора.

Предпочтительно реакционные зоны HDR являются замыкаемыми зонами.

Рабочие условия

Рабочими условиями для осуществления HDR являются главным образом температура от 300°C до 450°C, предпочтительно от 300°C до 420°C, общее давление от 50 до 300 бар, предпочтительно от 80 до 180 бар и отношение водорода к углеводородам от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³, предпочтительно от 600 до 1600 Нм³/м³. Рабочие условия в разных реакционных зонах HDR могут отличаться друг от друга.

Секция гидрокрекинга (HCK)

По меньшей мере часть (и главным образом весь в целом) потока, выходящего из секции HDR, направляют в секцию HCK. Обычно его направляют прямо, без отделения газообразной фазы, но отделение газа, например, однократным испарением является вполне возможным.

Содержание органического азота в потоке, поступающем на катализатор гидрокрекинга в секцию HCK, должно поддерживаться ниже 20 м.д. масс., преимущественно ниже 15 м.д. масс. и предпочтительно ниже 10 м.д. масс. Содержание асфальтенов часто ниже 200 м.д. масс или лучше ниже 50 м.д. масс.

Секция HCK включает в себя по меньшей мере одну реакционную зону, содержащую по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга. Также как и в предыдущих секциях можно предусмотреть несколько реакционных зон. Затем можно отсоединить одну или несколько реакционных зон для замены или регенерации катализатора(ов), который(ые) они содержат, и повторно присоединить их в простом режиме или в обменном режиме тем же способом.

Катализаторы гидрокрекинга должны быть бифункциональными катализаторами, имеющими гидрирующую фазу с тем, чтобы гидрировать ароматические вещества и создавать равновесие между насыщенными соединениями и соответствующими олефинами, и кислую фазу, которая способствует проведению реакций гидроизомеризации и гидрокрекинга. Кислотную функцию вносят носители с большими поверхностями (главным образом от 100 до 800 м²·г⁻¹), имеющие поверхностную кислотность, такие как галогенированные глиноземы (в частности, хлорированные или фторированные), комбинации оксидов бора и алюминия, аморфные кремнеземы-глиноземы и цеолиты. Гидрирующую функцию вносят один

или несколько металлов группы VIII периодической системы элементов, такие как железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, или комбинация по меньшей мере одного металла группы VIB периодической системы, такого как молибден и вольфрам, и по меньшей мере одного металла группы VIII.

Заявителем также был разработан ряд таких катализаторов. Например, можно назвать патенты FR 2819430, FR 2846574, FR2875417, FR 2863913, FR2795341 и FR2795342.

Эффективные катализаторы для использования в секции НСК можно приобрести у поставщиков, известных специалисту, такие среди прочих и в зависимости от характеристик сырья и требуемых рабочих характеристик, как катализаторы НТК758, НДК776, НДК766, НУК732, НУК752, НУК762, НУК742, НУС652, НУС642, выпускаемые фирмой AXENS, например.

Главным образом рабочими условиями для осуществления НСК является температура от 300°C до 450°C, предпочтительно от 360°C до 420°C, общее давление от 50 до 300 бар, предпочтительно от 80 до 180 бар и отношение водорода к углеводородам от 300 Нм³/м³ до 3000 Нм³/м³, предпочтительно от 600 до 1600 Нм³/м³ и более предпочтительно от 1000 до 2000 Нм³/м³. Рабочие условия в разных реакционных зонах HDR могут отличаться друг от друга.

Перегонка потока, подвергшегося гидрокрекингу

Продукт, выходящий из секции НСК, поступает в зону перегонки, включающую в себя по меньшей мере одну колбу для однократного испарения и атмосферную перегонку, и возможно вакуумную перегонку. После атмосферной перегонки получают по меньшей мере один атмосферный дистиллят и один атмосферный остаток.

Часть одного или нескольких атмосферных дистиллятов можно преимущественно рециркулировать на вход по меньшей мере в одну из реакционных зон способа (НДМ и/или HDR и/или НСК), предпочтительно на вход первой работающей реакционной зоны указанной(ых) секции(ий), например, первой работающей реакционной зоны секции НДМ.

Таким же образом можно рециркулировать часть атмосферного остатка.

Из атмосферных дистиллятов чаще всего получают фракцию газойля, бензиновую фракцию и газообразную фракцию в зоне атмосферной дистилляции. Часть этой фракции газойля, возможно, рециркулируют также, как было указано выше. Тогда бензиновую фракцию получают полностью.

Преимущественно секция гидрокрекинга может также иметь конфигурацию, соответствующую схеме гидрокрекинга в две стадии. В этом случае атмосферный остаток, выходящий из зоны атмосферной дистилляции, отправляется в реакционную зону, содержащую по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга, который обрабатывает сырье, которое предпочтительно содержит только этот атмосферный остаток, обычно называемый не превращенной фракцией. Из этой реакционной зоны поток затем отправляется для обработки способом по изобретению, предпочтительно прямо на вход в зону перегонки. Иными словами, сырье подвергают демееталлированию, затем гидроочистке и гидрокрекингу в реакционной зоне К, и поток по меньшей мере частично перегоняют атмосферной перегонкой, способом, при котором полученный атмосферный остаток по меньшей мере частично подвергается гидрокрекингу в реакционной зоне К', отличающейся от реакционной зоны К, содержащей по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга, и полученный поток по меньшей мере частично перегоняют в зоне перегонки.

Возможно, по меньшей мере, часть и предпочтительно весь атмосферный остаток из зоны атмосферной перегонки направляют в зону вакуумной перегонки, из которой выходит по меньшей мере один вакуум-дистиллят и вакуумный остаток, который в области гидрокрекинга обычно называют тяжелой нефтью. Преимущественно часть

Вакуум-остаток, обычно называемый тяжелой нефтью, можно направить по меньшей мере частично в зону хранения нефтеперерабатывающего завода или в установку депарафинирования (или депарафинирования растворителем, или каталитического депарафинирования) или в установку каталитического крекинга (индивидуально или предпочтительно в смеси) или в установку крекинга с водяным паром.

По меньшей мере частично вакуум-остаток можно также рециркулировать на вход по меньшей мере одной из реакционных зон способа (HDM и/или HDR и/или HCK и предпочтительно HDR и/или HCK), предпочтительно на вход первой действующей реакционной зоны указанной (или указанных) секции(ий).

Таким образом, в одном из возможных вариантов осуществления по меньшей мере часть фракции газойля и/или вакуум-дистиллята и/или атмосферного остатка рециркулируют в секцию гидродеметаллирования и/или в секцию гидрокрекинга и/или в секцию гидроочистки, главным образом на вход по меньшей мере одной из реакционных зон способа (HDM и/или HDR и/или HCK), предпочтительно на вход первой действующей реакционной зоны указанной (или указанных) секции(ий).

В конфигурациях, используемых для рециркуляции, количество атмосферного дистиллята и/или вакуум-дистиллята, которое направляют на вход в одну из реакционных зон способа, составляет по массе по отношению к сырью примерно от 1 до 60%, предпочтительно от 5 до 25% и более предпочтительно примерно от 10 до 20%. Эти рециркуляции позволяют существенно повышать выход и за счет их способности разбавлять асфальтены, металлы и азот, продлевать продолжительность жизни катализаторов.

Координация с другими способами

Деасфальтированные нефти в качестве сырья

Способ по изобретению наиболее адаптирован к обработке деасфальтированных нефтей. В соответствии с частным вариантом осуществления атмосферный остаток и/или вакуумный остаток или сырая нефть или нефть, поступающая из другой установки, подвергается деасфальтизации при помощи растворителя, например, углеводородного растворителя, или смеси растворителей. Деасфальтированный продукт преимущественно по меньшей мере частично впрыскивают на входе в одну из реакционных зон способа по настоящему изобретению, главным образом на входе первой действующей реакционной зоны.

Наиболее часто используемым углеводородным растворителем является углеводород (или смесь углеводородов), парафиновый, олефиновый или циклановый, содержащий от 3 до 7 атомов углерода. Эту обработку обычно проводят в условиях, позволяющих получать деасфальтированный продукт, содержащий главным образом меньше 1% масс. асфальтенов, осажденных гептаном, в соответствии со стандартом AFNOR NF T 60115, предпочтительно менее 1000 м.д. масс. асфальтенов. Эту деасфальтизацию можно проводить в соответствии с процедурой, описанной в патенте US-A-4715946, выданном на имя заявителя. Объемное отношение растворитель/сырье чаще всего находится в диапазоне примерно от 3:1 до 7:1 и элементарные физико-химические процессы, составляющие общий процесс

деасфальтизации (смешивание-осаждение, отстаивание асфальтеновой фазы, промывка-осаждение асфальтеновой фазы), чаще всего осуществляют отдельно.

Деасфальтизация может также быть двухступенчатой, при этом каждая ступень включает в себя три элементарные фазы осаждения, отстаивания и промывки. В этом конкретном случае температура каждой фазы первой ступени предпочтительно в среднем ниже на примерно от 10°C до примерно 40°C, чем температура каждой соответствующей фазы второй ступени.

Используемые растворители могут также быть типа фенола, гликоля или спиртов C1-C6. Тем не менее преимущественно используют растворители парафиновые и/или олефиновые, содержащие от 3 до 6 атомов углерода.

В варианте способа по меньшей мере часть фракции газойля прямой перегонки, называемой SR (от английского термина Straight Run), полученной в результате первичного фракционирования сырья, направляется на вход одной из реакционных зон способа. В этом случае обрабатываемая фракция газойля чаще всего является фракцией с начальной точкой кипения главным образом примерно от 140°C до 260°C и конечной точкой кипения главным образом примерно от 340°C до 440°C. Этими фракциями газойля, не содержащими ни асфальтенов, ни металлов, можно разводить самое тяжелое и самое загрязненное сырье, существенно повышая таким образом выход и продлевая именно за счет разведения асфальтенов, металлов и азота продолжительность жизни катализаторов. Количество газойля SR, которое в этом случае используется в способе по изобретению, включено в общее количество, описанное выше.

Впрыскивание внешнего сырья

Можно также впрыскивать на входе по меньшей мере одного из слоев катализатора способа, предпочтительно на входе в первую действующую зону, по меньшей мере одну фракцию газойля с начальной точкой кипения от 140°C до 260°C и конечной точкой кипения от 300°C до 440°C или тяжелый газойль HCO (от английского термина Heavy Cycle Oil) с начальной точкой кипения от 300°C до 450°C и конечной точкой кипения от 400°C до 600°C.

Это может быть газойль, выходящий из установки гидрообессеривания, или газойль, выходящий из установки гидроконверсии атмосферного остатка и/или вакуумного остатка, работающей, например, в соответствии со способом HYVANH (конверсия тяжелого сырья в неподвижном слое) или способом H-Oil (конверсия тяжелого сырья в кипящем слое), или фракция легкого газойля, выходящая из установки каталитического крекинга, зачастую обозначаемая специалистом аббревиатурой LCO (от английского термина Light Cycle Oil), или фракция газойля, выходящая из установки термической обработки, такой как установка висбрекинга или установка коксования, или же фракция газойля, выходящая из другой установки. Эти различные газойли являются нефтяными фракциями с начальной точкой кипения главным образом примерно от 140°C до 260°C и конечной точкой кипения главным образом примерно от 300°C до 440°C.

Можно также впрыскивать фракцию тяжелого газойля, полученную при каталитическом крекинге и зачастую обозначаемую специалистом аббревиатурой LCO (от английского термина Heavy Cycle Oil) с начальной точкой кипения главным образом примерно от 300°C до 450°C и конечной точкой кипения главным образом примерно от 400°C до 600°C.

Каталитический крекинг

В соответствии с вариантом способа по меньшей мере часть атмосферного остатка

и/или вакуум-дистиллята и/или вакуумного остатка способа по изобретению направляют в установку каталитического крекинга, предпочтительно каталитического крекинга в кипящем слое (FCC). Из этой установки каталитического крекинга получают, в частности, фракцию LCO (Light Cycle Oil) и HCO (Heavy Cycle Oil), которую можно использовать по меньшей мере частично (или одну, или другую, или смесь обеих) в способе по настоящему изобретению на входе по меньшей мере в одну из реакционных зон способа (HDM и/или HDR и/или HCK, предпочтительно HDR и/или HCK), предпочтительно на входе в первую действующую реакционную зону указанной(ых) секции(ий). Главным образом HCO направляется в секцию HDM и LCO в секцию HDR и/или HCK. Количество LCO и/или HCO, которое в этом случае используется в способе по изобретению, включено в общее количество, описанное выше.

Реактор каталитического крекинга в кипящем слое может действовать с восходящим потоком или нисходящим потоком. Хотя это не является предпочтительным вариантом осуществления, можно также проводить каталитический крекинг в реакторе с подвижным слоем. Наиболее предпочтительными катализаторами каталитического крекинга являются те, которые содержат по меньшей мере один цеолит, обычно в смеси с подходящей матрицей, такой, например, как глинозем, кремнезем, кремнезем-глинозем.

Крекинг с водяным паром

В соответствии с другим вариантом способа по меньшей мере часть атмосферного остатка и/или вакуум-дистиллята и/или вакуумного остатка способа по изобретению направляют в установку крекинга с водным паром. Из этой установки крекинга с водным паром получают, в частности, фракцию C5+, богатую ароматическими, олефиновыми и/или диолефиновыми продуктами, которые можно направить (или прямо, или после фракционирования путем перегонки или после экстракции ароматических продуктов, или после другой обработки) по меньшей мере частично в способ по настоящему изобретению на вход по меньшей мере в одну из реакционных зон способа (HDM и/или HDR и/или HCK и предпочтительно HDR и/или HCK), предпочтительно на вход в первую действующую реакционную зону указанной(ых) секции(ий). Количество фракции C5+, направляемой для использования в способе по изобретению, включено в общее количество, описанное выше.

Предпочтительные способы осуществления

Способ можно осуществлять в соответствии с одним из следующих вариантов: секции гидроочистки и гидрокрекинга содержат реакционные зоны периодического действия,

все секции содержат реакционные зоны и замыкаемые реакционные зоны периодического действия,

секция гидродеметаллирования содержит реакционные зоны периодического действия и по меньшей мере одну замыкаемую реакционную зону, секции HDR и HCK состоят из замыкаемых реакционных зон и по меньшей мере одна из указанных зон в секции HDR и в секции HCK не замкнута,

секция гидродеметаллирования содержит только реакционные зоны периодического действия (предпочтительно 2), и секции гидроочистки и гидрокрекинга содержат одну не замкнутую реакционную зону.

В вариантах осуществления способа по изобретению секции гидроочистки и гидрокрекинга содержат также реакционные зоны периодического действия; в частности, все секции состоят из реакционных зон периодического действия. Так,

каждая секция (секция HDM, HDR и HCK) содержит по меньшей мере две реакционные зоны периодического действия, содержащие каждая по меньшей мере один катализатор и расположенные последовательно для циклического применения, заключающегося в последовательном повторе стадий b) и c), определенных ниже:

а) стадия, на которой реакционные зоны одной секции используют все вместе в течение периода времени, по меньшей мере равного времени дезактивации и/или забивания одной из них,

б) стадия, во время которой по меньшей мере одна из реакционных зон замкнута, и катализатор, который она содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

в) стадия, во время которой реакционные зоны одной секции используют все вместе, при этом реакционную(ые) зону(ы), катализатор которой(ых) был регенерирован и/или заменен во время предыдущей стадии, повторно подключают или в их первоначальное положение (называемое «простым» режимом), или в другое положение среди реакционных зон периодического действия (режим, называемый «обменным») и указанная стадия продолжается в течение периода времени, который равен, но не превышает время дезактивации и/или забивания одной из реакционных зон.

Способ по изобретению можно осуществлять в режиме, называемом «простым», или в режиме, называемом «обменным», как определено выше, это последнее расположение позволяет повысить производительность установки и продолжительность цикла способа.

В другом варианте осуществления изобретения все секции состоят из реакционных зон периодического действия и замыкаемых реакционных зон. Так, каждая секция (секция HDM, HDR и HCK) содержит по меньшей мере две реакционные зоны периодического действия, содержащие каждая по меньшей мере один катализатор, и расположенные последовательно для циклического применения, заключающегося в последовательном повторе стадий b) и c), определенных ниже, и одну или несколько реакционных зон, которые могут замыкаться по отдельности или без соответствия стадиям d) и e), определение которых дано ниже. Рабочий режим каждой секции способа гидрокрекинга по изобретению включает в себя следующие стадии:

а) стадию, на которой реакционные зоны одной секции используют все вместе в течение периода времени, по меньшей мере равного времени дезактивации и/или забивания одной из них,

б) стадию, во время которой по меньшей мере одна из реакционных зон замкнута и катализатор, который она содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

в) стадию, во время которой реакционные зоны одной секции используют все вместе, при этом реакционную(ые) зону(ы), катализатор которой(ых) был регенерирован и/или заменен во время предыдущей стадии, повторно подключают или в их первоначальное положение (называемое «простым» режимом), или в другое положение среди реакционных зон периодического действия (режим, называемый «обменным») и указанная стадия продолжается в течение периода времени, который равен, но не превышает время дезактивации и/или забивания одной из реакционных зон,

г) стадию, во время которой по меньшей мере одна из реакционных зон секции гидродеметаллирования и/или секции глубокой гидроочистки и/или гидрокрекинга может быть замкнута в течение цикла, если катализатор дезактивирован и/или забит, и

регенерированный и/или замененный катализатор, который она содержит, регенерирован и/или заменен свежим или регенерированным катализатором,

е) стадию, на которой реакционные зоны, катализатор которых был регенерирован и/или заменен во время предыдущей стадии, подключают в их первоначальные положения.

Способ по изобретению можно осуществлять в соответствии с режимом, называемым «простым», или режимом, называемым «обменным», как определено выше, это последнее расположение позволяет повысить производительность установки и продолжительность цикла способа.

Способ по изобретению можно осуществлять в соответствии с другим вариантом, который является предпочтительной формой осуществления настоящего изобретения, в которой секция HDM состоит из реакционных зон периодического действия и секции HDR и HCK состоят из замыкаемых реакционных зон. Осуществление способа включает в себя следующие стадии:

а) стадию, на которой реакционные зоны используют все вместе в течение периода времени, равного, но не превышающего времени дезактивации и/или забивания реакционной зоны, находящейся выше всего по течению по отношению к общему направлению циркуляции обрабатываемого сырья,

б) стадию, во время которой сырье проникает прямо в реакционную зону, расположенную непосредственно после зоны, находящейся выше всего по течению на предыдущей стадии и во время которой реакционная зона, находящаяся выше всего по течению на предыдущей стадии, замыкается и катализатор, который она содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

с) стадию, во время которой реакционные зоны используют все вместе, при этом реакционную зону, катализатор которой был регенерирован и/или заменен во время предыдущей стадии, повторно подключают так, чтобы она была ниже совокупности реакционных зон периодического действия своей секции, и при этом указанная стадия продолжается в течение периода времени, который равен, но не превышает время дезактивации и/или забивания реакционной зоны, которая во время этой стадии находится выше всего по течению по отношению к общему направлению циркуляции обрабатываемого сырья,

д) стадию, во время которой по меньшей мере одна из реакционных зон секции гидродеметаллирования и/или секции глубокой гидроочистки и/или секции гидрокрекинга может быть замкнута в течение цикла, если катализатор дезактивирован и/или забит, и катализатор, который она содержит, регенерирован и/или заменен свежим или регенерированным катализатором,

е) стадию, на которой реакционные зоны, катализатор которых был регенерирован и/или заменен во время предыдущей стадии, подключают в их первоначальные положения.

В варианте способа по изобретению секции HDR и HCK состоят из замыкаемых реакционных зон и секция HDM также содержит по меньшей мере одну замыкаемую реакционную зону.

В предпочтительном варианте способа в реакционной зоне, находящейся выше всего по течению по отношению к общему направлению циркуляции сырья, постепенно оседают металлы, кокс, отложения и разные другие примеси и ее отключают, как только возникает потребность, но чаще всего, если катализатор, который она содержит, практически насыщается металлами и различными примесями.

В предпочтительном варианте осуществления используют особую секцию

обработки, обеспечивающую переменное действие этих реакционных зон периодического действия, т.е. без остановки работы установки. Секция содержит, прежде всего, систему, которая работает при умеренном давлении (от 1 МПа до 5 МПа но предпочтительно от 1,5 МПа до 2,5 МПа), что обеспечивает проведение
 5 следующих операций в отключенной реакционной зоне: промывку, стрипперование, охлаждение прежде, чем извлечь использованный катализатор; затем нагревание и сульфирование после загрузки свежего или регенерированного катализатора. Затем другая соответствующая технологическая система для повышения давления/сброса
 10 давления и кранов-заслонок позволяет эффективно осуществлять переменное действие этих реакционных зон, не останавливая установку, т.е. не затрагивая рабочий фактор, т.к. все операции промывки, стрипперования, выгрузки использованного катализатора, загрузки свежего или регенерированного катализатора, нагревания, сульфирования осуществляют в отключенной реакционной зоне.

В преимущественно варианте осуществления установка включает в себя секцию обработки, не изображенную на фигуре, снабженную соответствующими средствами циркуляции, нагревания, охлаждения и разделения, действующими независимо от реакционной секции, обеспечивающую при помощи трубопроводов и заслонок
 20 проведение операций по подготовке свежего или регенерированного катализатора, находящегося в реакционной зоне периодического действия и/или в замкнутой реакционной зоне непосредственно перед подключением при работающей установке: предварительное нагревание зоны, которая действует переменнo или замыкается, сульфирование катализатора, который она содержит, создание требуемых условий
 25 давления и температуры. Когда операция переключения или замыкания этой реакционной зоны выполняется при помощи комплекта соответствующих заслонок, в этой же секции можно также осуществлять операции по обработке использованного катализатора, находящегося в реакционной зоне непосредственно после отключения реакционной секции, а именно: промывку и стрипперование использованного
 30 катализатора в требуемых условиях, затем охлаждение прежде, чем приступить к операциям выгрузки этого использованного катализатора, затем замену свежим или регенерированным катализатором.

Фигура 1

Фигура 1 в качестве иллюстрации кратко поясняет изобретение. На этой фигуре способ по изобретению выполняется в 3 секциях (секция HDM, секция HDR и секция НСК), при этом каждая секция состоит из 5 реакционных зон. Как указано выше, эти реакционные зоны могут состоять из одного или нескольких различных реакторов или
 40 из одного или нескольких различных каталитических слоев, находящихся в одном и том же реакторе.

Секция HDM (M1-M5) состоит из 2 реакционных зон периодического действия (M1, M2), за которыми следуют 3 замыкаемые реакционные зоны (M3, M4, M5). Для упрощения описания фигуры все 3 секции организованы одинаково.

На фигуре 1 заслонки, которые позволяют изолировать, замыкать или переключать
 45 разные реакционные зоны, а также подводы внутренних или внешних рециклов также не представлены, чтобы не перегружать фигуру. Также секция обработки катализаторов, снабженная соответствующими средствами циркуляции, нагревания, охлаждения и разделения, работающими независимо от реакционных зон,
 50 позволяющих при помощи трубопроводов и заслонок осуществлять операции по подготовке свежего или регенерированного катализатора, находящегося в замкнутой реакционной зоне непосредственно перед подключением при работающей установке,

также не представлены. Линии, обеспечивающие циркуляцию нефтяных фракций или впрыскивание внешних нефтяных фракций перед одной или несколькими реакционными зонами, также не представлены.

В исходной конфигурации сырье поступает в секцию HDM по трубопроводу 2, где его смешивают с водородом, который поступает по трубопроводу 1. Эта смесь поступает в реакционную зону M1 и поток выходит из этой реакционной зоны по трубопроводу 3, который позволяет доставлять ее в реакционную зону M2. Из реакционной зоны M2 углеводороды и водород проходят по трубопроводу 4 в реакционную зону M3, затем по трубопроводу 5 в реакционную зону M4 и по трубопроводу 6 в реакционную зону M5. Затем смесь выходит из этой реакционной зоны M5 по трубопроводу 7. По меньшей мере часть (и главным образом весь в целом) этого потока по трубопроводу 8 направляется в секцию HDR, при этом возможный остаточный поток выводится по трубопроводу 9.

При этой же конфигурации реакционная смесь подается в секцию HDR по трубопроводу 22, питающему реакционную зону R1. Поток из этой реакционной зоны R1 проходит по трубопроводу 23 в реакционную зону R2. Из реакционной зоны R2 смесь углеводородов и водорода проходит по трубопроводу 24 в реакционную зону R3, затем по трубопроводу 25 в реакционную зону R4 и по трубопроводу 26 в реакционную зону R5. Затем смесь выходит из этой реакционной зоны R5 по трубопроводу 27. По меньшей мере часть (и главным образом весь в целом) этого потока по трубопроводу 28 направляется в секцию HCK, при этом возможный остаточный поток выводится по трубопроводу 29.

Затем реакционная смесь подается в секцию HCK по трубопроводу 42, питающему реакционную зону K1. Поток из этой реакционной зоны K1 проходит по трубопроводу 43 в реакционную зону K2. Из реакционной зоны K2 смесь углеводородов и водорода проходит по трубопроводу 44 в реакционную зону K3, затем по трубопроводу 45 в реакционную зону K4 и по трубопроводу 46 в реакционную зону K5. Затем смесь выходит из этой реакционной зоны K5 по трубопроводу 47. По меньшей мере часть этого потока по трубопроводу 48 направляется в секцию перегонки, при этом возможный остаточный поток выводится по трубопроводу 49.

В способе осуществления по фиг.1 с использованием 2 реакционных зон периодического действия (M1, M2 или R1, R2 или K1, K2) и 3 замыкаемых реакционных зон (M3-M5 или R3-R5 или K3-K5) в каждой секции (секция HDM, HDR и HCK), обе реакционные зоны периодического действия, содержащие каждая по меньшей мере один катализатор, расположены последовательно для циклического использования, заключающегося в последовательном повторе стадий b) и c), определение которых приведено ниже, и одной или нескольких реакционных зон, которые могут замыкаться отдельно или нет на стадиях d) и e), определение которых приведено ниже. В секции HDM порядок проведения работ способа гидрокрекинга по изобретению, представленный на фигуре 1, включает в себя следующие стадии:

а) стадия, на которой реакционные зоны M1-M5 секции HDM используются все вместе в течение периода времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одной из них, для которого прохождение текучих веществ было описано выше в качестве исходной конфигурации,

б) стадия, на которой первая реакционная зона периодического действия M1 замыкается, и катализатор, который она содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором, тогда как реакционная смесь проходит

по трубопроводу 11 в реакционную зону периодического действия М2, выходит по трубопроводу 4 в реакционную зону М3, проходит по трубопроводу 5 в реакционную зону М4, по трубопроводу 6 в реакционную зону М5 прежде, чем выйти из секции НДМ по трубопроводу 7,

с) стадия, на которой реакционные зоны секции НДМ используют все вместе, при этом реакционная зона М1, катализатор которой был регенерирован и/или заменен свежим или регенерированным катализатором на предыдущей стадии, повторно подключается за реакционной зоной М2 посредством трубопровода 12 (режим, называемый «обменным»), при этом поток из этой зоны направляется в реакционную зону М3 по трубопроводу 13, причем указанная стадия продолжается в течение периода времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одной из реакционных зон,

д) стадия, на которой по меньшей мере одна из замыкаемых реакционных зон М3, М4 и М5 секции НДМ замыкается при помощи трубопроводов 14, 15 и 16 соответственно, если катализатор дезактивируется и/или забивается, и катализатор, который она содержит, регенерирован и/или заменен свежим или регенерированным катализатором; например, зона М3 замыкается и тогда поток, выходящий из последней реакционной зоны периодического действия, проходит прямо в зону М4 по трубопроводу 14 и катализатор зоны М3 регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

е) стадия, на которой реакционные зоны, катализатор которых регенерирован и/или заменен свежим или регенерированным катализатором на предыдущей стадии, повторно подключаются в свои первоначальные положения; например, после того, как катализатор зоны М3 был регенерирован, зону М3 повторно подключают, и поток, выходящий из последней работающей зоны периодического действия, перемещается в зону М3 по трубопроводу 4, при этом трубопровод 14 перекрыт.

В секциях НДР и НСК порядок работы реакционных зон периодического действия и замыкаемых реакционных зон идентичен. Поэтому описание совершенно аналогично и не будет повторяться. Просто следует перечислить части, обозначенные на фигуре 1:

- секция НДР: трубопроводы для периодического действия: 31, 32, 33, трубопроводы для замыкания: 34, 35, 36,

- секция НСК: трубопроводы для периодического действия: 51, 52, 53; трубопроводы для замыкания: 54, 55, 56.

Из описания фигуры 1 легко понять действие реакционных зон периодического действия и замыкаемых реакционных зон. На фигуре 1 показан в качестве иллюстрации частный вариант расположения этих зон в секциях. Любые комбинации возможны. Как было указано выше, предпочтительный вариант включает в себя (или состоит из) 2 реакционные зоны периодического действия в секции НДМ, 1 или 2 замыкаемые реакционные зоны в секции НДР и 1 или 2 замыкаемые реакционные зоны в секции НСК.

Примеры

Пример 1 (не относящийся к изобретению)

Этот пример иллюстрирует гидрокрекинг стандартного сырья, содержащего меньше 200 м.д. масс. асфальтенов и меньше 10 м.д. металлов. Характеристики приводятся в таблице 1.

Поскольку это сырье не содержит металлов и содержит малое количество асфальтенов, нет необходимости предусматривать катализатор НДМ в секциях, которые находятся перед секциями гидрокрекинга как такового (таблица 1).

Катализатор, используемый в секции HDR (одна реакционная зона) является катализатором с каталитическим составом типа NiMo, нанесенным на глиноземный носитель, например, катализатор HRK558 фирмы AXENS. В секции HCK (одна реакционная зона) используют катализатор с каталитической функцией типа NiMo, нанесенной на носитель, содержащий цеолит Y, например, катализатор HYS642 фирмы AXENS.

Используя обычные рабочие условия (таблица 1) при температуре в начале цикла (SOR="Start Of Run") 385°C, достигают содержания органического азота на входе в секцию HCK, которое меньше 10 м.д. масс. В процессе цикла катализатор в секции HDR дезактивируется и возникает необходимость в повышении температуры реакционных зон с тем, чтобы компенсировать эту потерю активности в результате коксования. В нашем примере это повышение в среднем составляет 1°C в месяц. Можно продолжать повышать температуру реакции до максимального предела для установки, которая составляет 420°C. Эта температура, таким образом, означает окончание цикла и называется температурой окончания цикла (EOR="End Of Run"). При таком стандартном сырье продолжительность цикла составляет 36 месяцев.

Сырье	
Плотность d15/4	0,94 г/сс
Органический азот	1200 м.д.
Асфальтены	<50 м.д.
Металлы	0 м.д.
Катализаторы, находящиеся перед секцией HCK	
Фракция катализатора HDM	0%
Фракция катализатора HDR	100%
Рабочие условия HDR	
Общее давление	150 бар
VV_{HDR}	1,1 ч ⁻¹
Температура SOR	385°C
Температура EOR	420°C
Цель HBR	
Содержание азота на выходе HBR	<10 м.д.
Рабочие условия HCK	
Общее давление	150 бар
VV_{HDR}	1,3 ч ⁻¹
Температура SOR	390°C
Рабочие характеристики	
Конверсия сырья 370°C+	75,3%
Выход газойля	49,6%
Цетан газойль	60
VI нефть	128
Продолжительность цикла	
Продолжительность цикла	36 месяцев

Пример 2 (не соответствует изобретению)

Этот пример иллюстрирует гидрокрекинг сложного сырья, содержащего больше 200 м.д. масс. асфальтенов и больше 10 м.д. металлов. Характеристики приведены в таблице 2.

Как в предыдущем примере это сырье обрабатывают способом, не содержащим катализатор HDM в секциях, которые находятся перед секциями гидрокрекинга как такового (таблица 2).

Используемые катализаторы и секции те же, что и в предыдущем примере.

Используя обычные рабочие условия (таблица 2) при температуре в начале цикла (SOR=«Start Of Run») 385°C, достигают содержания органического азота на входе в секцию НСК, которое меньше 10 м.д. масс. Следует отметить, что поскольку сырье является более сложным, почасовая объемная пропускная способность секции HDM+HDR, необходимая для достижения содержания органического азота 10 м.д. масс., должна быть снижена и теперь равна 0,7 ч⁻¹. Во время цикла катализатор дезактивируется и необходимо повысить температуру реакционных зон, чтобы компенсировать потерю активности. Металлы оседают на катализаторе HDR, включая второй механизм очень быстрой дезактивации и вызывая более быстрый подъем температуры, чем в примере 1. При повышении температуры реакции до температуры окончания цикла (EOR=«End Of Run») продолжительность цикла составляет всего 11 месяцев.

Сырье	
Плотность d15/4	0,95 г/сс
Органический азот	1800 м.д.
Асфальтены	2000 м.д.
Металлы	15 м.д.
Катализаторы, находящиеся перед секцией НСК	
Фракция катализатора HDM	0%
Фракция катализатора HDR	100%
Рабочие условия HDM+HDR	
Общее давление	150 бар
VVH _{HDR}	0,7 ч ⁻¹
Температура SOR	385°C
Температура EOR	420°C
Цель HDM+HDR	
Содержание азота на выходе HDR	<10 м.д.
Рабочие условия НСК	
Общее давление	150 бар
VVH _{HDR}	1,3 ч ⁻¹
Температура SOR	390°C
Рабочие характеристики	
Конверсия сырья 370°C+	64,3%
Выход газойля	45,6%
Цетан газойль	53
VI нефть	126
Продолжительность цикла	
Продолжительность цикла	11 месяцев

Пример 3 (не соответствует изобретению)

Этот пример иллюстрирует действие катализатора HDM на продолжительность цикла при гидрокрекинге сложного сырья, содержащего больше 200 м.д. масс. асфальтенов и больше 10 м.д. металлов (сырье из примера 2). Характеристики приведены в таблице 3.

Сырье из предыдущего примера здесь обрабатывают способом, использующим катализатор HDM в секции HDM (одна реакционная зона), который является типичным катализатором NiMo, наложенным на макропористый глиноземный носитель, например, катализатор HMC868 фирмы AXENS. Используемые в секциях HDM и НСК катализаторы, а также указанные секции те же, что и выше.

Используя обычные рабочие условия (таблица 3) при температуре в начале цикла (SOR=«Start Of Run») 385°C, достигают содержания органического азота на

входе в секцию НСК, которое меньше 10 м.д. масс. Во время цикла катализатор дезактивируется, и необходимо повышать температуру реакционных зон, чтобы компенсировать эту потерю активности. Вначале катализатор HDR защищен катализатором HDM, и металлы оседают на этом последнем. В противоположность этому через 7 месяцев с начала функционирования этот катализатор HDM больше не удерживает все металлы, содержащиеся в этом сырье, которые теперь оседают на катализаторе HDR, запуская таким образом второй механизм очень быстрой дезактивации. При повышении температуры реакции до температуры окончания цикла (EOR="End Of Run") продолжительность цикла составляет всего 18 месяцев.

15	Сырье	
	Плотность d15/4	0,95 г/см
	Органический азот	1800 м.д.
	Асфальтены	2000 м.д.
20	Металлы	15 м.д.
	Катализаторы, находящиеся перед секцией НСК	
	Фракция катализатора HDM	8%
	Фракция катализатора HDR	92%
25	Рабочие условия HDM+HDR	
	Общее давление	150 бар
	$VV_{H_{HDR}}$	0,7 ч ⁻¹
	Температура SOR	385°C
30	Температура EOR	420°C
	Цель HDM+HDR	
	Содержание азота на выходе HDR	<10 м.д.
	Рабочие условия НСК	
35	Общее давление	150 бар
	$VV_{H_{HDR}}$	1,3 ч ⁻¹
	Температура SOR	390°C
	Рабочие характеристики	
40	Конверсия сырья 370°C+	64,3%
	Выход газойля	45,6%
	Цетан газойль	53
	VI нефть	126
45	Продолжительность цикла	
	Продолжительность цикла	18 месяцев

Пример 4 (по изобретению)

Этот пример иллюстрирует эффект от использования реакционных зон периодического действия в секции HDM в отношении продолжительности цикла при гидрокрекинге сложного сырья, содержащего больше 200 м.д. масс. асфальтенов и больше 10 м.д. металлов. Характеристики приведены в таблице 4.

Сырье из предыдущего примера обрабатывают способом, использующим катализатор HDM в секции HDM, которая состоит из двух реакционных зон периодического действия. Эти 2 зоны меняют свое положение каждые 3-4 месяца. По истечении этого периода реакционная зона, находящаяся в первом положении, замыкается, и катализатор, который она содержит, заменяется свежим катализатором. После обработки свежего катализатора, эта реакционная зона повторно подключается во второе положение после реакционной зоны HDM, которая не замыкалась (режим, называемый «обменным»).

В секции HDM используют типичный катализатор NiMo, наложенный на макропористый глиноземный носитель, например, катализатор HMC868

фирмы AXENS. Используемые в секциях HDR и HCK катализаторы те же, что и в предыдущем примере.

Используя обычные рабочие условия (таблица 4) при температуре в начале цикла (SOR=«Start Of Run») 385°C, достигают содержания органического азота на входе в секцию HCK, которое меньше 10 м.д. масс. Во время цикла катализатор дезактивируется, и необходимо повышать температуру реакционных зон, чтобы компенсировать эту потерю активности.

Вначале катализатор HDR защищен катализатором HDM, и металлы оседают на этом катализаторе. Через период времени, немного превышающий 3 месяца с начала работы, первая реакционная зона, содержащая половину количества катализатора HDM, больше не удерживает все металлы, содержащиеся в сырье, которые теперь оседают на катализаторе HDR, находящемся во второй реакционной зоне. Первую реакционную зону, следовательно, замыкают, и катализатор, который она содержит, заменяют свежим катализатором прежде, чем повторно подключить эту реакционную зону во второе положение за реакционной зоной HDM, которая не замыкалась. Таким образом, катализатор HDR остается защищенным во время всей операции замены катализатора. В течение всей продолжительности цикла заменяют, таким образом, наиболее дезактивированный катализатор HDM (катализатор из реакционной зоны HDM, которая находится в первом положении) свежим катализатором HDM примерно каждые 3-4 месяца, переключая в то же время положение обеих реакционных зон HDM. Период переменного действия, определяемый как период, по окончании которого реакционная зона HDM возвращается в свое первоначальное положение, в нашем примере составляет 7 месяцев.

Для компенсации понижения активности катализатора HDR, связанного с коксованием, температура реакции в этой реакционной зоне повышается до температуры окончания цикла (EOR=«End Of Run»). При такой конфигурации продолжительность цикла вновь составляет 36 месяцев, при этом обработке подвергается сложное сырье, содержащее больше 200 м.д. асфальтенов и больше 10 м.д. металлов.

Сырье	
Плотность d15/4	0,95 г/с
Органический азот	1800 м.д.
Асфальтены	2000 м.д.
Металлы	15 м.д.
Катализаторы, находящиеся перед секцией HCK	
Фракция катализатора HDM	8%
Фракция катализатора HDR	92%
Рабочие условия HDM+HDR	
Общее давление	150 бар
$VV_{H_{HDR}}$	0,7 ч ⁻¹
Температура SOR	385°C
Температура EOR	420°C
Период переменного действия	7 месяцев
Цель HDM+HDR	
Содержание азота на выходе HDR	<10 м.д.
Рабочие условия HCK	
Общее давление	150 бар
$VV_{H_{HDR}}$	1,3 ч ⁻¹
Температура SOR	390°C

5	Рабочие характеристики	
	Конверсия сырья 370°C+	64,3%
	Выход газойля	45,6%
	Цетан газойль	53
	VI нефть	126
5	Продолжительность цикла	
	Продолжительность цикла	36 месяцев

Эти результаты показывают, что в отсутствие катализатора HDM продолжительность цикла составляет всего 11 месяцев, в присутствии катализатора HDM она увеличивается до 18 месяцев, но использование того же количества катализатора HDM в 2 реакционных зонах периодического действия позволяет неожиданно удвоить продолжительность цикла, причем при очень ограниченных вложениях. Этот экономичный и простой способ позволяет обрабатывать сырье с относительно высоким содержанием асфальтенов (в примере 2000 м.д. масс.).

Формула изобретения

1. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья, содержащего 200 м.д.- 2 мас.% асфальтенов и/или больше 10 м.д. мас. металлов, в котором:

указанное сырье подвергают обработке гидродеметаллированием при температуре от 300°C до 450°C, общем давлении от 50 до 300 бар и отношении водород/углеводороды от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³, причем указанную обработку проводят по меньшей мере в 2 реакторах периодического действия, каждый из которых содержит по меньшей мере один катализатор гидродеметаллирования и возможно содержит один катализатор деазотирования, причем указанные реакторы расположены последовательно для циклического использования, заключающегося в последовательном повторе стадий b) и c), определяемых ниже:

a) стадия, на которой реакторы используют все вместе в течение времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одного из них,

b) стадия, на которой по меньшей мере один из реакторов замыкается, и катализатор, который он содержит, регенерируется и/или заменяется свежим или регенерированным катализатором,

c) стадия, на которой реакторы используют все вместе, причем реактор(ы) периодического действия, катализатор которого(ых) был регенерирован и/или заменен на предыдущей стадии, повторно подключают или в первоначальное положение, или в другое положение среди реакторов периодического действия, и указанная стадия продолжается в течение времени, равного, но не превышающего время дезактивации и/или забивания одного из реакторов периодического действия,

- затем по меньшей мере часть потока, который по меньшей мере частично подвергся деметаллированию и возможно частично деазотированию, подвергают гидроочистке в секции гидроочистки, содержащей по меньшей мере один катализатор гидрообработки для понижения содержания органического азота ниже 20 м.д. мас., при этом гидроочистку проводят при температуре от 300°C до 450°C, общем давлении от 50 до 300 бар, и отношении водород/углеводороды от 200 Нм³/м³ до 2000 Нм³/м³,

- затем по меньшей мере часть потока, который по меньшей мере частично подвергся деазотированию, подвергают гидрокрекингу в секции гидрокрекинга, содержащей по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга в неподвижном слое при температуре от 300°C до 450°C, общем давлении от 50 до 300 бар, и отношении

водород/углеводороды от $300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$ до $3000 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$,

- затем по меньшей мере часть потока, который подвергся гидрокрекингу, подвергают атмосферной перегонке для получения по меньшей мере одной фракции газойля, фракции нефти и атмосферного остатка, при этом остаток возможно по меньшей мере частично подвергают вакуумной перегонке для получения по меньшей мере одного вакуум-дистиллята и вакуумного остатка.

2. Способ по п.1, в котором реактор периодического действия, катализатор которого был регенерирован и/или заменен, повторно подключают так, чтобы он находился в последнем положении относительно направления течения сырья в серии реакторов периодического действия.

3. Способ по любому из пп.1-2, в котором способ осуществляется в соответствии с одной из следующих альтернатив:

- секции гидроочистки и гидрокрекинга содержат реакторы периодического действия,

- все секции содержат реакторы периодического действия и замыкаемые реакторы или каталитические слои,

- секция гидродеметаллирования содержит реакторы периодического действия, а также по меньшей мере один замыкаемый реактор или каталитический слой, секции HDR (гидроочистка) и НСК (гидрокрекинг) состоят из замыкаемых реакторов или каталитических слоев,

- секция гидродеметаллирования содержит только реакторы периодического действия (предпочтительно 2), а секции гидроочистки и гидрокрекинга содержат один замыкаемый реактор или каталитический слой.

4. Способ по любому из пп.1-2, в котором секция гидродеметаллирования и/или гидроочистки работает с последовательностью из 2 или более катализаторов гидродеметаллирования и/или гидроочистки соответственно, средний диаметр которых уменьшается в направлении течения сырья.

5. Способ по любому из пп.1-2, в котором секция гидродеметаллирования и/или секция гидроочистки работает с последовательностью из 2 или более катализаторов гидродеметаллирования и/или гидроочистки соответственно, активность которых повышается в направлении течения сырья.

6. Способ по любому из пп.1-2, в котором каждый из реакторов периодического действия содержит катализатор гидродеметаллирования и катализатор гидродеазотирования.

7. Способ по любому из пп.1-2, в котором секции гидродеметаллирования и гидроочистки работают с каталитической системой, содержащей по меньшей мере два катализатора, один для гидродеметаллирования и другой для гидроочистки,

- указанные катализаторы содержат по меньшей мере один носитель, состоящий из пористого огнеупорного оксида, по меньшей мере один металл группы VIB и по меньшей мере два металла группы VIII, один из которых является главным промотором, называемым VIII-1, и один или несколько других называются сопромоторами VIII-i, где i находится в интервале от 2 до 5, и в этих катализаторах элементы группы VIII присутствуют в пропорциях, определяемых атомным отношением $\text{VIII-1}/(\text{VIII-1} + \dots + \text{VIII-i})$ в интервале от 0,5 до 0,85, и по меньшей мере один катализатор гидродеметаллирования и по меньшей мере один катализатор гидроочистки имеют одинаковое атомное отношение,

- катализатор(ы) гидродеметаллирования содержат металл или металлы группы VIB в количестве от 2 до 9 мас. % триоксида металла или металлов группы VIB по

отношению к общей массе катализатора, и содержание металлов группы VIII в сумме составляет от 0,3 до 2 мас. % оксида металлов группы VIII по отношению к общей массе катализатора,

- катализатор(ы) гидроочистки содержит(ат) металл или металлы группы VIB в количестве отчетливо больше 9 и меньше 17 мас. % триоксида металла или металлов группы VIB по отношению к общей массе катализатора, и содержание металлов группы VIII в сумме отчетливо больше 2 и меньше 5 мас. % оксида металлов группы VIII по отношению к общей массе катализатора.

8. Способ по п.7, в котором указанная каталитическая система используется в первых реакторах периодического действия на входе в секцию HDM (гидродеметаллирование) и в одном или нескольких первых реакторах, и в одном или нескольких первых каталитических слоях на входе в секцию HDR (гидроочистка).

9. Способ по п.8, в котором секция HDR (гидроочистка) содержит главным образом один или несколько реакторов или один или несколько замыкаемых каталитических слоев, которые находятся за реактором(ми) или каталитическим(ми) слоем(ями), содержащими указанную каталитическую систему, и которые содержат один или несколько катализаторов, содержание металлов в которых больше, чем в каталитической системе.

10. Способ по любому из пп.1-2, в котором перед гидрокрекингом поток подвергают газоотделению.

11. Способ по любому из пп.1-2, в котором поток, поступающий на катализатор гидрокрекинга, содержит количество органического азота меньше 10 м.д. мас. и количество асфальтенов меньше 200 м.д. мас.

12. Способ по любому из пп.1-2, в котором по меньшей мере часть атмосферного остатка и/или фракции газойля и/или вакуум-дистиллята рециркулирует в направлении секции гидродеметаллирования и/или секции гидрокрекинга и/или секции гидроочистки.

13. Способ по любому из пп.1-2, в котором по меньшей мере часть вакуумного остатка рециркулирует в направлении секции гидрокрекинга и/или секции гидроочистки.

14. Способ по любому из пп.1-2, в котором количество рециркулированного атмосферного остатка и/или фракции газойля и/или вакуум-дистиллята составляет по массе по отношению к свежему сырью, поступающему в секцию, примерно от 1 до 60%, предпочтительно от 5 до 25% и более предпочтительно примерно от 10 до 20%.

15. Способ по любому из пп.1-2, в котором сырье подвергается деметаллированию, затем гидроочистке и гидрокрекингу в реакторе или каталитическом слое К, и поток по меньшей мере частично подвергся перегонке путем атмосферной перегонки, способ, в котором полученный атмосферный остаток по меньшей мере частично подвергается гидрокрекингу в реакторе или каталитическом слое К', отличающемся от реактора или каталитического слоя К, содержащем по меньшей мере один катализатор гидрокрекинга, и полученный поток по меньшей мере частично подвергается перегонке в зоне перегонки.

16. Способ по любому из пп.1-2, в котором сырье представляет собой вакуум-дистиллят и/или деасфальтированную нефть.

17. Способ по любому из пп.1-2, в котором сырье представляет собой вакуум-дистиллят (VGO) и/или деасфальтированную нефть (DAO) индивидуально или в смеси с потоками, выходящими из установок конверсии.

18. Способ по любому из пп.1-2, в котором на вход по меньшей мере одного из

каталитических слоев способа и предпочтительно на вход действующего первого реактора или каталитического слоя впрыскивают по меньшей мере газойль с начальной точкой кипения от 140°C до 260°C и конечной точкой кипения от 300°C до 440°C или тяжелый газойль НСО с начальной точкой кипения от 300°C до 450°C и конечной точкой кипения от 400°C до 600°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50