

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201590288** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2015.06.30

(51) Int. Cl. **C10G 47/06** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2013.07.26

**(54) СПОСОБЫ И СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТЯЖЕЛЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОКРЕКИНГА
И ТЕРМИЧЕСКОГО КОКСОВАНИЯ**

(31) **13/561,479**

(32) **2012.07.30**

(33) **US**

(86) **PCT/US2013/052422**

(87) **WO 2014/022243 2014.02.06**

(71) Заявитель:
ХЕДУОТЕРС ХЭВИ ОЙЛ, ЛЛС (US)

(72) Изобретатель:
Харрис Эверетт, Джендлер Джеффри (US)

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

(57) Способы и системы для гидропереработки исходной тяжелых углеводородов и получения материала повышенного качества включают использование тонкодисперсного металлосульфидного катализатора (например, коллоидного или молекулярного катализатора), диспергированного в исходной тяжелых углеводородов, предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, сепаратор и реактор коксования. Металлосульфидный катализатор ускоряет повышающие качество реакции, в которых уменьшается количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников в исходном материале, увеличивается соотношение водорода и углерода в материале повышенного качества и уменьшается температура кипения углеводородов в материале повышенного качества. Данные способы и системы можно использовать, чтобы повышать качество кубовых продуктов вакуумной колонны и других низкокачественных исходных тяжелых углеводородов. Это приводит к одному или нескольким из следующих результатов: увеличивается степень превращения и выход, повышается качество переработанных углеводородов, уменьшается коксообразование, сокращается засорение оборудования, расширяется диапазон перерабатываемых низкокачественных исходных материалов и повышается эффективность использования катализатора на носителе, если он используется в сочетании с металлосульфидным катализатором, по сравнению с традиционным процессом гидрокрекинга или традиционным процессом термического коксования.

A1

201590288

201590288

A1

**СПОСОБЫ И СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОКРЕКИНГА И ТЕРМИЧЕСКОГО
КОКСОВАНИЯ**

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области повышения качества исходных углеводородов, которые содержат в значительном количестве асфальтены и другие углеводороды, имеющие температуру кипения выше 524°C (975°F), и получения низкокипящих материалов повышенного качества.

2. Родственная техника

Мировой спрос на переработанное ископаемое топливо постоянно возрастает, и он будет неизбежно превосходить поставки высококачественной сырой нефти, в том числе в результате действительного дефицита или вследствие действий объединений производителей нефти. В любом случае, при увеличении цены или дефицита сырой нефти будет увеличиваться потребность в способах улучшенной переработки низкокачественных исходных материалов и максимального использования заключенной в топливе энергии. Когда станут доступными более экономичные способы переработки низкокачественных исходных материалов, такие исходные материалы, вероятно, смогут догнать или даже превзойти высококачественную сырую нефть в качестве основного источника переработанного ископаемого топлива, на котором работают легковые и грузовые автомобили, сельскохозяйственные машины, воздушные суда и другие транспортные средства, имеющие двигатели внутреннего сгорания.

Низкокачественные исходные материалы содержат в относительно больших количествах углеводороды, у которых температура кипения составляет 524°C (975°F) или более. Они также содержат в относительно высоких концентрациях серу, азот и металлы. Высококипящие фракции, как правило, имеют высокую молекулярную массу и/или низкое соотношение водорода и углерода и содержат сложные соединения, в совокупности называемые

термином «асфальтены». Асфальтены трудно перерабатывать, и они обычно вызывают засорение традиционных катализаторов и оборудования для гидропереработки.

Примеры низкокачественных исходных материалов, которые содержат в относительно высоких концентрациях асфальтены, серу, азот и металлы, представляют собой тяжелые углеводороды и битум из нефтеносных песков, а также кубовые фракции и остаточные продукты, образующиеся в традиционном процессе переработки нефти (в совокупности называются термином «тяжелые углеводороды»). Термины «кубовые фракции» и «остаточные продукты» (или «остатки»), как правило, означают кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении, которые имеют температуру кипения, составляющую, по меньшей мере, 343°C (650°F), или кубовые продукты вакуумной дистилляции, которые имеют температура кипения, составляющую, по меньшей мере, 524°C (975°F). Термины «остаточный пек», «остатки после вакуумной дистилляции» и «отбензиненная в вакууме нефть» (VRC) обычно используются для обозначения фракций, которые имеют температуру кипения, составляющую, по меньшей мере, 524°C (975°F).

В качестве сравнения, легкая нефть сорта Alberta образует приблизительно 9 об.% остатков после вакуумной дистилляции, в то время как тяжелая нефть сорта Lloydminster образует приблизительно 41 об.% остатков после вакуумной дистилляции, битум сорта Cold Lake образует приблизительно 50 об.% остатков после вакуумной дистилляции, и битум сорта Athabasca образует приблизительно 51 об.% остатков после вакуумной дистилляции. Остатки после дистилляции содержат в еще более высоких концентрациях фракции, у которых температура кипения составляет приблизительно 343°C (650°F) или более, в то время как кубовые продукты вакуумной дистилляции почти исключительно содержат фракции, у которых температура кипения составляет приблизительно 524°C (975°F) или более.

В традиционных процессах переработки нефти, сырая нефть, как правило, фракционируется в дистилляционной колонне при атмосферном давлении, и получают фракции, имеющие различные

температуры кипения, в том числе: газы, легкий лигроин, тяжелый лигроин, топливо для реактивных двигателей, керосин, дизельное топливо, атмосферный газойль и остатки после дистилляции при атмосферном давлении (или нефть, отбензиненная при атмосферном давлении). Среди этих продуктов газы подвергаются переработке, в результате которой получают конечные продукты, включающие топливо, бутаны, сжиженный нефтяной газ (LPG) и т.д. Имеющие наибольшую промышленную ценность фракции представляют собой низкокипящие жидкие фракции, которые подвергаются дополнительной гидропереработке, включающей гидрокрекинг и гидроочистку, образуя смешанное бензиновое топливо, топливо для реактивных двигателей, керосин и дизельное топливо. Наиболее высококипящие фракции или остатки после дистилляции при атмосферном давлении подвергаются дополнительному фракционированию в вакуумной дистилляционной колонне, в которой производятся фракции, имеющие повышенные температуры кипения, в том числе газ, легкий вакуумный газойль, тяжелый вакуумный газойль, остатки после вакуумной дистилляции (или отбензиненная в вакууме нефть) и асфальт. Легкий вакуумный газойль и тяжелый вакуумный газойль подвергаются дополнительной переработке, в результате которой образуется смешанное бензиновое топливо, в то время как остатки после вакуумной дистилляции, как правило, подвергаются дополнительной переработке на установке, в которой используется, как правило, установка для коксования, т.е. система, которая подвергает высококипящие тяжелые углеводороды (как правило, остатки после вакуумной дистилляции) термическому крекингу, производя высококачественные углеводороды и кокс.

Коксование представляет собой процесс термического крекинга, используемый на нефтеперерабатывающих заводах для повышения качества нефтяных остатков (кубовых продуктов дистилляции сырой нефти при атмосферном давлении и в вакууме) и превращения их в потоки жидких и газообразных продуктов, после отделения которых остаются твердый концентрированный углеродный материал, т.е. нефтяной кокс. Продукты коксования включают газ, образующийся при коксовании лигроин, образующийся при коксовании газойль и нефтяной кокс, в числе которых

образующийся при коксовании лигроин, образующийся при коксовании газойль, представляющие собой более ценные в промышленном отношении фракции, которые можно подвергать дополнительной переработке, производя керосин, дизельное топливо и смешанное бензиновое топливо. Согласно структуре нефтяного кокса, производимый кокс включает игольчатый кокс, губчатый кокс, гранулированный кокс и кокс анодного качества.

Для превращения тяжелых углеводородов в полезные конечные продукты требуется существенная переработка, в результате которой уменьшается температура кипения тяжелых углеводородов, увеличивается соотношение водорода и углерода, и удаляются примеси, такие как металлы, сера, азот и высокомолекулярные образующие углерод соединения. Примеры каталитических процессов гидрокрекинга с использованием традиционных катализаторов на носителях для повышения качества кубовых продуктов дистилляции при атмосферном давлении представляют собой гидропереработка в суспензионном слое, в которой используются тонкодисперсные твердые частицы катализатора, гидропереработка в неподвижном слое, в которой используется твердый гетерогенный катализатор, гидропереработка в кипящем или расширенном слое, в которой используется твердый гетерогенный катализатор, и гидропереработка в подвижном слое, в которой используется твердый гетерогенный катализатор, и которая представляет собой вариант гидропереработки в неподвижном слое. Некаталитические процессы, используемые для повышения качества кубовых продуктов вакуумной дистилляции, включают термический крекинг, такой как коксование остаточных углеводородов (для которого существуют несколько промышленных процессов, в том числе замедленное коксование, коксование в текучей среде и запатентованный процесс Flexicoking® компании ExxonMobil) и экстракция растворителем. Экстракция растворителем имеет весьма высокую стоимость и не способна снижать температуру кипения тяжелых углеводородов. Традиционные процессы каталитического гидрокрекинга часто характеризуют быстрое спекание и засорение катализатора, а также потеря активности и высокая стоимость катализатора, что в настоящее время делает их неподходящими для

гидропереработки кубовых продуктов вакуумной дистилляции без разбавления в значительной степени низкокипящими фракциями, такими как кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении. Даже при разбавлении низкокипящими фракциями большинство существующих процессов в кипящем слое осуществляют превращение менее чем на 65 мас.%, в то время как большинство процессов в неподвижном слое осуществляют превращение, составляющее менее чем приблизительно 25 мас.%. В настоящее время коксование представляет собой основной промышленный способ повышения качества отбензиненной в вакууме нефти, но традиционные процессы коксования, как правило, характеризуют низкая степень превращения, высокие риски коксования и засорения оборудования, продолжительное время коксоудаления, а также высокий расход воды и энергии для коксоудаления.

Когда кокс образуется в процессах гидропереработки, которые не представляют собой коксование, как правило, происходит засорение оборудования и потеря активности реактора и катализатора, и, следовательно, требуются увеличение обслуживания, более дорогостоящий ремонт и повышенное количество катализатора. Даже когда кокс образуется в процессе коксования, требуется коксоудаление с использованием воды и пара, которые вводятся при высоком давлении в реактор коксования, вызывая значительный расход времени, энергии, пространства и воды. Кроме того, коксование, как правило, вызывает закупоривание и засорение в устройствах для коксования, которые не представляют собой реактор коксования, такие как, например, печь, линия подачи остатков, фильтр, фракционирующая колонна для коксования и питающая линия.

Относительно низкая степень превращения с использованием существующих систем гидропереработки усиливается неспособностью пропорционального превращения асфальтеновой фракции при такой же степени превращения, как в случае тяжелых углеводородов в целом. Результат непропорционального превращения представляет собой прогрессирующее накопление асфальтенов в перерабатываемом исходном материале, которое сопровождается повышением вероятности того, что кокс и отложения будут образовываться в

реакторе и другом используемом для переработки оборудовании. Помимо засорения оборудования, кокс и отложения могут приводить к неустойчивости остатков после дистилляции, когда они используются в качестве нефтяного топлива.

С учетом изложенного выше, существует насущная, но не удовлетворенная потребность в разработке усовершенствованных способов и систем для гидропереработки, которые можно использовать в промышленном масштабе для повышения качества исходных тяжелых углеводородов. Кроме того, существует неудовлетворенная потребность в разработке способов систем для гидропереработки, которые можно использовать для повышения качества кубовых продуктов вакуумной дистилляции и других низкокачественных исходных тяжелых углеводородов и для увеличения производства высококачественных жидких углеводородных продуктов при одновременном сокращении образования кокса.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает способы и системы для гидропереработки в целях повышения качества тяжелых углеводородов посредством сочетания процесса гидрокрекинга, в котором используется металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), с процессом коксования. Когда эти два процесса используются в сочетании, увеличивается общая степень превращения высококипящих фракций в низкокипящие фракции, а также повышаются выходы дистиллята C4+.

Данные способы и системы включают использование активного катализатора, который представляет собой металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), диспергированный в объеме исходных тяжелых углеводородов, предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга и реактор коксования. Активный катализатор хорошо диспергируется и предпочтительно соединяется с асфальтенами и другими образующими кокс предшественниками в объеме исходных тяжелых углеводородов, ускоряя повышающие качество реакции, которые сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, При увеличении соотношения водорода и

углерода в материале повышенного качества уменьшается температура кипения углеводородов в материале повышенного качества, увеличивается выход и степень превращения, повышается качество высококачественных жидких углеводородных продуктов, и уменьшается образование кокса. Данные способы и системы можно использовать, чтобы повышать качество кубовых продуктов вакуумной дистилляции и других низкокачественных исходных тяжелых углеводородов.

Традиционное коксование представляет собой основной промышленный способ повышения качества отбензиненной в вакууме нефти, потому что большинство традиционных процессов гидрокрекинга не являются подходящими для переработки асфальтенов и других образующих кокс предшественников. Вместо непосредственного введения отбензиненной в вакууме нефти в установку для коксования настоящее изобретение впервые повышает качество отбензиненной в вакууме нефти или других исходных тяжелых углеводородов в предшествующем коксованию реакторе, используя тонкодисперсный активный металлосульфидный катализатор гидропереработки (например, имеющие коллоидные размеры частицы или молекулы катализатора), диспергированный в объеме исходного материала, причем значительная часть катализатора соединяется с молекулами асфальтенов, которые присутствуют в исходном материале. Когда молекулы асфальтенов образуют свободные радикалы при температуре гидрокрекинга, тесно связанные частицы катализатора катализируют реакцию между радикалами асфальтенов и водородом, в результате этого предпочтительно ускоряются благоприятные повышающие качество реакции, в которых происходит образование низкомолекулярных углеводородов вместо образования кокса и отложений. В результате этого может повышаться качество асфальтеновой фракции, которая присутствует в исходных тяжелых углеводородах, и которая превращается в более пригодные для использования материалы вместе с другими углеводородами в исходном материале, а не просто в предшественники кокса и отложений, которые, в лучшем случае, представляют собой низкокачественные продукты в процессе коксования или, в худшем случае, вредные побочные

продукты, которые могут быстро привести к потере активности катализатора и/или загрязнению используемого для переработки оборудования, в случае чего требуются значительно повышенные количества катализатора и/или дорогостоящие перерывы в работе и операции очистки.

Настоящее изобретение может увеличивать образование высококачественных жидких углеводородов в установке для коксования и сокращать образование кокса. Это преимущество также сокращает частоту циклов коксования в линии - коксоудаления вне линии барабанов установки для коксования при замедленном коксовании, для которого требуется периодическое выключение, коксоудаление паром и водой при высоком давлении и осуществление циклов при высокой температуре и давлении. При снижении частоты коксоудаления в значительной степени увеличивается срок службы оборудования, и сокращаются эксплуатационные расходы.

Один аспект настоящего изобретения представляет собой способ гидропереработки исходных тяжелых углеводородов для сокращения коксообразования и увеличения производства высококачественных жидких углеводородных продуктов, который составляют: (1) подготовка исходных тяжелых углеводородов, содержащих в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C , в том числе асфальтены или другие образующие кокс предшественники, и тонкодисперсный металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), диспергированный в объеме исходных тяжелых углеводородов; (2) введение водорода и исходных тяжелых углеводородов с частицами катализатора в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга; (3) нагревание или выдерживание исходных тяжелых углеводородов при температуре гидрокрекинга для образования углеводородных свободных радикалов из исходных тяжелых углеводородов, причем частицы катализатора катализируют повышающие качество реакции между водородом и углеводородными свободными радикалами, и в

результате этого получается материал повышенного качества, повышающие качество реакции сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, увеличивается соотношение водорода и углерода в материале повышенного качества, и уменьшается температура кипения углеводородов в материале повышенного качества по сравнению с исходными тяжелыми углеводородами; (4) перемещение материала повышенного качества вместе с остаточными частицами катализатора и водородом в сепаратор для отделения газообразных и летучих фракций от жидкой углеводородной фракции, причем остаточные частицы катализатора диспергируются в жидкой углеводородной фракции; (5) введение, по меньшей мере, часть жидкой углеводородной фракции в один или несколько реакторов коксования, что вызывает термический крекинг жидкой углеводородной фракции с образованием кокса и высококачественных углеводородных продуктов; и (6) отделение кокса от высококачественных углеводородных продуктов.

Другой аспект настоящего изобретения представляет собой система гидропереработки в целях гидропереработки исходных тяжелых углеводородов для образования кокса и высококачественных углеводородных продуктов, которые составляют: (1) исходные тяжелые углеводороды, содержащие в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C , и металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), диспергированный в объеме исходного материала; (2) предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, который нагревает или выдерживает исходные тяжелые углеводороды при температуре гидрокрекинга вместе с водородом в процессе использования в целях превращения, по меньшей мере, части высококипящих углеводородов, содержащихся в исходных тяжелых углеводородах, в низкокипящие углеводороды, в результате чего образуется материал повышенного качества, причем предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга включает (i) впускное отверстие в нижней части реактора, в которое вводятся исходные

тяжелые углеводороды и водород, и (ii) выпускное отверстие в верхней части реактора, из которого выводятся материалы повышенного качества, частицы металлосульфидного катализатора и водород; (3) сепаратор, который отделяет газообразные и летучие фракции от высококипящей жидкой углеводородной фракции в материале повышенного качества, причем данный сепаратор включает (i) впуск, через который материал повышенного качества вводится в сепаратор, (ii) первый выпуск, через который выводятся газообразные и летучие фракции, и (iii) второй выпуск, через который выводится жидкая углеводородная фракция; и (4) один или несколько реакторов коксования, предназначенных, чтобы принимать и перерабатывать жидкую углеводородную фракцию, причем один или несколько данных реакторов коксования представляют собой реакторы, осуществляющие термическое коксование, такое как коксование остаточной нефти. Примеры применяющихся в промышленности процессов коксования, которые являются подходящими для настоящего изобретения, представляют собой процесс замедленного коксования, процесс коксования в текучей среде и процесс Flexicoking® от компании ExxonMobil.

Защитный слой можно необязательно использовать в перечисленных выше способах и системах, чтобы удалять металлы из жидкой углеводородной фракции, которая образуется в предшествующем коксованию реакторе, перед введением жидкой углеводородной фракции в реактор коксования в целях повышения качества получаемого в результате нефтяного кокса. Защитный слой содержит катализатор на твердом носителе для гидропереработки жидкой углеводородной фракции, причем данный катализатор на твердом носителе удаляет, по меньшей мере, часть остаточных частиц металлосульфидного катализатора и металлические примеси из жидкой углеводородной фракции.

Металлосульфидный катализатор, используемый в способах и системах согласно настоящему изобретению, как правило, образуется на месте использования в объеме исходных тяжелых углеводородов до или после начала гидропереработки исходного материала. Согласно одному варианту осуществления, растворимый

в масле предшественник катализатора, содержащий металлоорганическое или комплексное соединение, смешивается с исходными тяжелыми углеводородами, содержащими соединения серы, и тщательно перемешивается для достижения очень высокой степени диспергирования предшественника в объеме исходного материала перед образованием катализатора. Предшественники катализатора могут содержать каталитические металлы, такие как Mo, Ni, Co, W, Fe, V и их сочетания. Лиганды для металлов могут представлять собой 2-этилгексаноат, нафтенат, каприлат, 3-циклопентилпропионат, циклогексанмасляная кислота, бифенил-2-карбоновая кислота, 4-гептилбензойная кислота, 5-фенилвалериановая кислота, гераниевая кислота, 10-ундеценовая кислота, додекановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, нафтеновая кислота, пентакарбонил, гексакарбонил и т.д. Примерный предшественник катализатора представляет собой 2-этилгексаноатный комплекс молибдена, содержащий приблизительно 15 мас.% молибдена. Другой примерный предшественник катализатора представляет собой 3-циклопентилпропионатный комплекс молибдена, содержащий приблизительно 15 мас.% молибдена.

Чтобы обеспечивать тщательное диспергирование предшественника катализатора в объеме исходного материала, с предшественником катализатора предпочтительно предварительно смешивают используемое в качестве растворителя углеводородное масло (например, вакуумный газойль, декантированный газойль, рецикловый газойль, или легкий газойль) для получения разбавленной смеси предшественника, с которой затем смешивают исходные тяжелые углеводороды. Температура разложения предшественника катализатора выбирается на таком уровне, чтобы быть достаточно высокой, таким образом, что предшественник катализатора не подвергается преждевременному разложению перед тщательным диспергированием предшественника катализатора в объеме исходного материала. Последующее нагревание исходного материала до температуры, которая является достаточной, чтобы разлагался предшественник катализатора, и обеспечивалось высвобождение сероводорода из содержащих серу углеводородных

соединений, в том числе до или после начала гидропереработки, приводит к тому, что предшественник катализатора, который был тщательно перемешан с исходным материалом, образует отдельные молекулы металлосульфидного катализатора и/или чрезвычайно мелкие частицы, которые являются предпочтительно коллоидными по своему размеру (составляющему, например, менее чем приблизительно 1 мкм, предпочтительно менее чем приблизительно 500 нм, предпочтительнее менее чем приблизительно 100 нм, еще предпочтительнее менее чем приблизительно 10 нм, особенно предпочтительно менее чем приблизительно 5 нм и наиболее предпочтительно менее чем приблизительно 1 нм).

Преимущества, получаемые в результате осуществления описанных выше способов и систем, включают повышение степени превращения, выхода и качества высококачественных углеводородов, сокращение коксообразования, снижение частоты коксоудаления, уменьшение расхода энергии и воды, уменьшение засорения оборудования, расширение диапазона пригодных к переработке исходных материалов и более эффективное использование катализатора на носителе, если он используется в сочетании с хорошо диспергированным металлосульфидным катализатором, по сравнению с традиционными процессами гидрокрекинга и коксования.

Эти и другие преимущества и отличительные особенности настоящего изобретения становятся в полной мере очевидными из следующего описания и прилагаемой формулы настоящего изобретения, или их можно понять при практическом осуществлении настоящего изобретения, как изложено далее в данном документе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Чтобы дополнительно разъяснить описанные выше и другие преимущества и отличительные особенности настоящего изобретения, будет представлено более конкретное описание настоящего изобретения со ссылками на определенные варианты его осуществления, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Следует понимать, что данные чертежи иллюстрируют только типичные варианты осуществления настоящего изобретения, и, таким образом, их не следует рассматривать в качестве

ограничения его объема. Настоящее изобретение будет описано и разъяснено с дополнительными конкретными характеристиками и подробностями посредством использования сопровождающих чертежей, в числе которых:

фиг. 1 представляет блок-схему, которая кратко иллюстрирует систему гидропереработки для повышения качества исходных тяжелых углеводородов согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 схематически иллюстрирует примерную систему гидропереработки, которая включает установку для замедленного коксования согласно настоящему изобретению;

фиг. 3 представляет схему технологического процесса, которая кратко иллюстрирует примерный процесс подготовки исходных тяжелых углеводородов для включения диспергированного в них коллоидного или молекулярного катализатора;

фиг. 4 представляет гипотетическую химическую структуру молекулы асфальтена;

фиг. 5 схематически иллюстрирует молекулы катализатора или имеющие коллоидный размер частицы катализатора, связанные с молекулами асфальтена;

фиг. 6А и 6В схематически иллюстрируют виды сверху и сбоку кристалла дисульфида молибдена, размер которого составляет приблизительно 1 нм;

фиг. 7 представляет схему технологического процесса, которая кратко иллюстрирует примерный способ гидропереработки для повышения качества исходных тяжелых углеводородов согласно настоящему изобретению;

фиг. 8А и 8В представляют блок-схемы, которые кратко иллюстрируют системы гидропереработки для повышения качества исходных тяжелых углеводородов согласно альтернативным примерным вариантам осуществления настоящего изобретения;

фиг. 9 представляет схематическое изображение предшествующего коксованию двухфазного реактора гидрокрекинга, в котором используется коллоидный или молекулярный катализатор и горячий сепаратор, расположенный выше по потоку относительно установки для коксования согласно настоящему изобретению;

фиг. 10 представляет схематическое изображение,

иллюстрирующее предшествующий коксованию двухфазный реактор гидрокрекинга, предшествующий коксованию трехфазный реактор гидрокрекинга в кипящем слое и горячий сепаратор, расположенный выше по потоку относительно установки для коксования согласно настоящему изобретению; и

фиг. 11 представляет схематическое изображение, иллюстрирующее предшествующий коксованию двухфазный реактор гидрокрекинга, горячий сепаратор и предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга в неподвижном слое, расположенный выше по потоку относительно установки для коксования согласно настоящему изобретению.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

I. Введение и определения

Настоящее изобретение предлагает способы и системы для повышения качества исходных тяжелых углеводородов посредством использования реактора гидрокрекинга, в котором содержится металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), и реактора коксования, расположенного ниже по потоку относительно реактора гидрокрекинга, которые увеличивают выход и степень превращения, повышают качество перерабатываемых жидких углеводородов и сокращают образование кокса по сравнению с традиционными способами и системами для гидрокрекинга или коксования. Согласно одному варианту осуществления, в данных способах и системах используются, по меньшей мере, один предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, по меньшей мере, один сепаратор и, по меньшей мере, один реактор коксования. Согласно настоящему изобретению, в способах и системах для гидропереработки можно использовать металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) индивидуально или в сочетании с твердым катализатором на носителе. Процесс коксования ниже по потоку относительно реактора (реакторов) гидрокрекинга может представлять собой любой процесс коксования, такой как коксование остаточной нефти, включая замедленное коксование, коксование в текучей

среде, процесс Flexicoking®, а также их и сочетания или видоизменения.

Термин «коксование» означает процесс термического крекинга, который превращает нефтяные остатки, например, кубовые продукты от дистилляции сырой нефти при атмосферном давлении и в вакууме, в высококачественные жидкие и газообразные продукты, от которых отделяется оставшийся твердый концентрированный углеродный материал или «нефтяной кокс».

Термины «установка для коксования» и «система для коксования» используются взаимозаменяемым образом и означают систему устройств, используемую для осуществления процесса коксования. Термин «реактор коксования» означает технологическое устройство системы для коксования, в котором в значительной степени осуществляется термический крекинг. Например, в процессе замедленного коксования коксовый барабан представляет собой пример реактора коксования.

Термины «фракционирующие колонны для коксования», «фракционирующие колонны установки для коксования», «комбинированные дистилляционные колонны» и «основные фракционирующие колонны» означают технологические устройства в системе для коксования, которые принимают исходные тяжелые углеводороды (как правило, это отбензиненная в вакууме нефть) и верхние продукты установки для коксования и фракционируют их содержимое, производя газы, бензин, дизельное топливо, тяжелый газойль коксования, а также кокс, поток которого возвращается в реактор коксования.

Термины «коллоидный катализатор» и «коллоидно-диспергированный катализатор» означают частицы катализатора, которые представляют собой коллоидные частицы по своему размеру, составляющему, например, менее чем приблизительно 1 мкм в диаметре, предпочтительно менее чем приблизительно 500 нм в диаметре, еще предпочтительнее менее чем приблизительно 100 нм в диаметре, особенно предпочтительно менее чем приблизительно 10 нм в диаметре, и наиболее предпочтительно менее чем приблизительно 1 нм в диаметре. Термин «коллоидный катализатор» включает, но не

ограничивается этим, молекулярные или молекулярно-диспергированные каталитические соединения.

Термины «молекулярный катализатор» и «молекулярно-диспергированный катализатор» означают каталитические соединения, которые практически «растворяются» или полностью отделяются от других каталитических соединений или молекул углеводородов, из которых состоят исходные в тяжелые углеводороды, нелетучая жидкая углеводородная фракция, фракция кубовых продуктов, остатки или другие исходные материалы или продукты, в которых может находиться катализатор. Данные термины также означают очень мелкие частицы катализатора, в которых содержатся лишь несколько соединенных друг с другом молекул катализатора (например, 15 молекул или менее).

Термины «остаточный катализатор», «остаточный молекулярный катализатор» и «остаточный коллоидный катализатор» означают частицы металлосульфидного катализатора, которые остаются в переработанном исходном веществе или материале при его перемещении из одного резервуара в другой (например, из реактора гидрокрекинга в горячий сепаратор, следующий реактор гидропереработки или дистилляционную колонну).

Термин «кондиционированный исходный материал» означает исходные тяжелые углеводороды, с которыми растворимое в масле соединение предшественника катализатора объединяется и перемешивается в достаточной степени, таким образом, что, когда разлагается предшественник катализатора, и образуются хорошо диспергированные активные частицы металлосульфидного катализатора (например, коллоидного или молекулярного катализатора) на месте использования, катализатор будет представлять собой коллоидные или молекулярные частицы катализатора, диспергированные в объеме исходного материала.

Термин «гидрокрекинг» означают процесс, основная цель которого заключается в том, чтобы снизить температурный интервал кипения исходных тяжелых углеводородов и превратить значительную часть исходного материала в продукты, имеющие менее высокие температуры кипения, чем исходный материал. Как правило, гидрокрекинг включает разложение крупных

углеводородных молекул на мелкие молекулярные фрагменты, содержащие меньшее число атомов углерода и имеющие более высокое соотношение водорода и углерода. Механизм, согласно которому осуществляется гидрокрекинг, как правило, включает образование углеводородных свободных радикалов в процессе фрагментации и последующее присоединение атомов водорода к концам свободных радикалов или фрагментов. Атомы или радикалы водорода, которые реагируют с углеводородными свободными радикалами в процессе гидрокрекинга, образуются на активных центрах катализатора или с их помощью.

Термин «гидроочистка» означает более мягкую операцию, основные цели которой представляют собой удаление примесей, такие как сера, азот, кислород, галогены и следовые металлы, из исходного материала и насыщение олефинов и/или стабилизация углеводородных свободных радикалов посредством их реакции с водородом, а не предоставление им возможности реагировать друг с другом. Эти основные цели не представляют собой изменение температурного интервала кипения исходного материала. Гидроочистка наиболее часто осуществляется с использованием реактора с неподвижным слоем, хотя для гидроочистки можно также использовать и другой реактор гидроочистки, пример которого представляет собой реактор гидроочистки в кипящем слое.

Разумеется, термин «гидрокрекинг» может также включать удаление серы и азота из исходного материала, а также насыщение олефинов и другие реакции, с которыми, как правило, связана «гидроочистка». Термины «гидропереработка» и «гидроконверсия» в широком смысле включают термины «гидрокрекинг» и «гидроочистка», которые определяют противоположные стороны интервала возможных процессов, а также все процессы в пределах данного интервала.

Термины «катализатор на твердом носителе», «катализатор на пористом носителе» и «катализатор на носителе» означают катализаторы, которые, как правило, используются в традиционных системах гидропереработки в кипящем слое и в неподвижном слое, включая катализаторы, предназначенные, главным образом, для гидрокрекинга или гидродеметаллирования, и катализаторы,

предназначенные, главным образом, для гидроочистки. Такие катализаторы, как правило, содержат (i) носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и многочисленные взаимосвязанные каналы или поры различного диаметра, и (ii) мелкие частицы активного катализатора, такого как сульфиды кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, диспергированные внутри пор. Например, катализатор Criterion 317 для гидрокрекинга тяжелых углеводородов, изготавливаемый компанией Criterion Catalyst, представляющий собой трехдольчатый катализатор, имеет бимодальное распределение пор по размеру, в котором 80% пор имеют размер от 30 до 300 Å с пиковым значением 100 Å, и 20% пор имеют размер от 1000 до 7000 Å с пиковым значением 4000 Å. Поры твердого носителя катализатора имеют ограниченные размеры, поскольку требуется сохранение механической целостности катализатора на носителе и предотвращения его чрезмерного разрушения с образованием избыточного количества мелких частиц в реакторе, а также сохранение достаточно большой площади поверхности. Катализаторы на носителе обычно производятся в форме твердых цилиндрических гранул, шариков или экструдатов.

Термин «исходные тяжелые углеводороды» означает тяжелую нефть, битум из нефтеносных песков, кубовые продукты дистилляции и остатки после дистилляции, которые образуются в процессах переработки нефти (например, кубовые продукты легкого крекинга), а также любой другой низкокачественный материал, который содержит в значительном количестве высококипящие углеводородные фракции (например, имеющие температуру кипения, составляющую 343°C (650°F) или выше и, более конкретно, приблизительно 524°C (975°F) или выше), и/или который содержит в значительном количестве асфальтены, которые могут приводить к потере активности катализатора на твердом носителе и/или вызывать или осуществлять образование предшественников кокса и отложений. Примеры исходных тяжелых углеводородов представляют собой, без ограничения, тяжелая нефть сорта Lloydminster, битум сортов Cold Lake и Athabasca, нефть сортов Maya, Isthmus, Ku-

Maloob-Zaar («Ку»), Boscan, Ural («Урал»), Siberian («Сибирь»), кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении, кубовые продукты вакуумной дистилляции, остаточные продукты (или «остатки»), пек после дистилляции, остатки после вакуумной дистилляции, а также нелетучие жидкие углеводородные фракции, которые остаются после того, как исходные материалы, такие как сырая нефть, битум из битуминозных песков, продукты ожигения угля, нефтеносный сланец или каменноугольная смола, подвергаются дистилляции, горячему разделению и другим процессам, и в которых содержатся высококипящие фракции и/или асфальтены.

Термин «реактор гидрокрекинга» означает любой резервуар, основную цель которого представляет собой гидрокрекинг (т.е. уменьшение температуры кипения) исходного материала в присутствии водорода и катализатор гидрокрекинга. Реакторы гидрокрекинга отличаются тем, что они имеют впускное отверстие, в которое можно вводить исходные тяжелые углеводороды и водород; и выпускное отверстие, из которого можно выпускать переработанные исходные вещества или материалы, и обеспечивают достаточную термическую энергию, чтобы образовывались углеводородные свободные радикалы, и осуществлялась фрагментация крупных углеводородных молекул на молекулы меньших размеров. Примеры реакторов гидрокрекинга включают, но не ограничиваются этим, двухфазные реакторы гидрокрекинга (т.е. системы, содержащие две фазы (газ и жидкость)), реакторы с кипящим слоем (т.е. системы, содержащие три фазы (газ, жидкость и твердое вещество), реакторы с неподвижным слоем (т.е. трехфазные системы, которые включают стекание поступающей жидкости вниз на в неподвижный слой катализатора на твердом носителе, причем водород, как правило, движется в том же направлении, хотя в некоторых случаях возможно его движение в противоположном направлении).

Термин «температура гидрокрекинга» означает минимальную температуру, которая требуется для осуществления значительного гидрокрекинга исходных тяжелых углеводородов. Как правило, температура гидрокрекинга находится предпочтительно в интервале

от приблизительно 395°C (743°F) до приблизительно 460°C (860°F), предпочтительнее в интервале от приблизительно 410°C (770°F) до приблизительно 450°C (842°F) и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 420°C (788°F) до приблизительно 445°C (833°F). Следует понимать, что температура, которая требуется для осуществления гидрокрекинга, может изменяться в зависимости от свойств и химического состава исходных тяжелых углеводородов. На степень гидрокрекинга может также влиять изменение объемной скорости исходного материала, т.е. продолжительность пребывания исходного материала в реакторе, когда реактор поддерживается при постоянной температуре. Пониженная температура реактора и увеличенная объемная скорость исходного материала, как правило, требуются в случае исходных тяжелых углеводородов, имеющих высокую реакционную способность и/или высокую концентрацию асфальтенов.

Термин «газожидкостный суспензионнофазный реактор гидрокрекинга» означает реактор гидропереработки, в котором содержится непрерывная жидкая фаза и газообразная диспергированная фаза, из которой образуется «суспензия» пузырьков газа в объеме жидкой фазы. Жидкая фаза, как правило, содержит исходные углеводороды, которые могут содержать в низкой концентрации металлосульфидный катализатор (например, состоящий из частиц коллоидного размера или молекулярный катализатор), и в газовой фазе содержатся, как правило, газообразный водород, сероводород, и имеющие низкую температуру кипения испаряющиеся углеводородные продукты. Термин «газожидкостный суспензионнофазный реактор гидрокрекинга» не следует понимать как традиционный суспензионнофазный реактор, в котором содержатся три фазы: фаза суспензии твердого тонкодисперсного катализатора с частицами микронного или большего размера, газовая фаза и жидкая фаза.

Термин «содержащий газ, жидкость и твердое вещество трехфазный суспензионный реактор гидрокрекинга» используется, когда твердый катализатор применяется для жидкости и газа. Газ может содержать водород, сероводород и имеющие низкую

температуру кипения испаряющиеся углеводородные продукты. Термин «суспензионнофазный реактор» в широком смысле означает реакторы обоих типов (например, реакторы, содержащие коллоидный или молекулярный катализатор и/или микронные или более крупные частицы тонкодисперсного катализатора). В большинстве случаев данный термин означает реактор, в котором содержится, по меньшей мере, коллоидный или молекулярный катализатор.

Термин «асфальтен» означают фракцию исходных тяжелых углеводородов, которые, как правило, не растворяются в парафиновых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан, и которые содержат слои конденсированных циклических молекул, соединенных друг с другом гетероатомами, такими как сера, азот, кислород и металлы. Термин «асфальтены» в широком смысле означает большой круг комплексных соединений, содержащих приблизительно от 80 до 160000 атомов углерода, причем преобладающая молекулярная масса, которая определяется растворными методами, составляет от 5000 до 10000. Асфальтеновая фракция содержит приблизительно от 80 до 90% присутствующих в сырой нефти металлов, которые, наряду с присутствующими в высокой концентрации гетероатомами неметаллов, делают молекулы асфальтенов более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сырой нефти.

Термины «повышать качество», «повышение качества» и «высококачественный» или «переработанный», которые используются для описания исходного материала, подвергаемого или подвергнутого гидропереработке, или получаемого в результате материала или продукта, означают один или несколько из следующих результатов: уменьшение молекулярной массы исходного материала, снижение температурного интервала кипения исходного материала, уменьшение концентрации асфальтенов, уменьшение концентрации углеводородных свободных радикалов и/или сокращение содержания примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и металлы.

II. Примерные способы и системы гидропереработки

Фиг. 1 схематически иллюстрирует систему гидропереработки 100 согласно настоящему изобретению, которую составляют (а)

предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 104, предназначенный, чтобы принимать исходные тяжелые углеводороды 102, в которых содержится диспергированный металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), и производить материал повышенного качества 106; (b) сепаратор 108, в который поступает материал повышенного качества 106, выпускаемый из предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга 104, для отделения газообразных и летучих фракций 116 от нелетучей жидкой углеводородной фракции 110; и (c) установка для коксования 112, которая повышает качество нелетучей жидкой углеводородной фракции 110 посредством термического крекинга и производит переработанные жидкие углеводородные продукты 114 и нефтяной кокс 118.

Подготовленные исходные тяжелые углеводороды 102 могут представлять собой любые желательные исходные материалы, такие как ископаемое топливо и/или его фракции, в том числе, но не ограничиваясь этим, один или несколько из следующих материалов: тяжелая сырая нефть, битум из нефтеносных песков, кубовые фракции при переработке сырой нефти, кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении, кубовые продукты вакуумной дистилляции, каменноугольная смола, продукты ожигения угля и другие остаточные фракции.

Общие характеристики исходных тяжелых углеводородов 102, качество которых можно повышать, преимущественно используя способы и системы гидропереработки согласно настоящему изобретению, заключаются в том, что они содержат в качестве основной фракции углеводороды, имеющие высокую температуру кипения, составляющую 343°C (650°F) или более, в том числе приблизительно 524°C (975°F) или более, и/или асфальтены. Предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 104 может представлять собой любой реактор гидрокрекинга или систему реакторов, которые известны в технике, в том числе, но не ограничиваясь этим, один или несколько из следующих реакторов: газожидкостные суспензионнофазные реакторы, содержащие газ,

жидкость и твердое вещество суспензионнофазные реакторы, реакторы с кипящим слоем, реакторы с неподвижным слоем или реакторы с подвижным слоем. Содержащие кипящий слой, неподвижный слой, подвижный слой и газ, жидкость и твердое вещество суспензионнофазные реакторы представляют собой трехфазные суспензионные системы, которые составляют твердый катализатор, жидкий исходный материал и газ, содержащий водород, сероводород и имеющие низкую температуру кипения испаряющиеся углеводороды. Значительное различие между предшествующим коксованию реактором гидрокрекинга 104 в составе системы гидропереработки 100 согласно настоящему изобретению и традиционными реакторами гидрокрекинга заключается в том, что исходные тяжелые углеводороды 102, которые поступают в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 104, содержат металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) и/или хорошо диспергированный предшественник катализатора, способный образовывать активный металлосульфидный катализатор на месте использования в нагревателях исходного материала (не представлены на чертеже) и/или в самом предшествующем коксованию реакторе гидрокрекинга 104. Хорошо диспергированный металлосульфидный катализатор, образование которого ниже обсуждается более подробно, можно использовать индивидуально или в сочетании с другими катализаторами, такими как традиционные катализаторы на твердом носителе (например, пористый катализаторы с активными каталитическими центрами, расположенными внутри пор).

Сепаратор 108 может представлять собой одно или несколько устройств, таких как горячие сепараторы, дистилляционные колонны, фракционирующие колонны, или другие сепараторы, известные в технике. Когда сепаратор 108 представляет собой горячий сепаратор, различие между горячим сепаратором в составе системы гидропереработки 100 и горячими сепараторами, используемыми в традиционных системах, заключается в том, что переработанное исходное вещество или материал для введения в горячий сепаратор содержит диспергированный в нем остаточный металлосульфидный катализатор {например, коллоидный или

молекулярный катализатор), а также растворенный водород. В результате этого любые углеводородные свободные радикалы, в том числе асфальтеновые свободные радикалы, которые образуются в горячем сепараторе, и/или которые остаются в переработанном исходном материале, выпускаемом из предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга 104, можно подвергать последующей гидропереработке в горячем сепараторе 108.

Более конкретно, металлосульфидный катализатор в объеме материала повышенного качества, перемещенный из предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга 104 в горячий сепаратор 108, способен катализировать благоприятные реакции повышения качества или гидроочистки между углеводородными свободными радикалами и водородом в горячем сепараторе 108. В результате получается более устойчивый переработанный исходный материал, уменьшается образование отложений предшественника кокса, и уменьшается засорение горячего сепаратора 108 по сравнению с системами гидропереработки, в которых не используется хорошо диспергированный металлосульфидный катализатор, такой как коллоидный или молекулярный катализатор.

Установку для коксования 112 системы гидропереработки 100 могут представлять собой установка для замедленного коксования, установка для коксования Flexicoker или их видоизменения, при том условии, что система для коксования предназначена, чтобы принимать и перерабатывать нелетучую жидкую фракцию 110, такую как отбензиненная в вакууме нефть (VRC), посредством термического крекинга для изготовления высококачественных жидких углеводородных продуктов качества основных продуктов и нефтяного кокса в качестве побочного продукта. Металлы, которые содержатся в жидкой фракции 110, включающей частицы коллоидного или молекулярного металлосодержащего катализатора, могут осаждаться с производимым нефтяным коксом.

Используемые в системе частицы металлосульфидного катализатора можно необязательно удалять из жидкой фракции 110 перед введением в один или несколько реакторов коксования с использованием защитного слоя, содержащего катализатор на твердом носителе. Таким образом, система гидропереработки,

схематически проиллюстрированная на фиг. 1, может быть реализована как включающая: (1) исходные тяжелые углеводороды, содержащие в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C (650°F), и металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), диспергированный в объеме исходного материала; (2) предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, который нагревает или выдерживает исходные тяжелые углеводороды при температуре гидрокрекинга вместе с водородом в процессе использования, чтобы превращать, по меньшей мере, часть высококипящих углеводородов в составе исходных тяжелых углеводородов в низкокипящие углеводороды и в результате этого производить материал повышенного качества, причем предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга включает (i) впускное отверстие в нижней части реактора, в которое вводятся исходные тяжелые углеводороды и водород, и (ii) выпускное отверстие в верхней части реактора, из которого выводятся материал повышенного качества, металлосульфидный катализатор и водород; (3) сепаратор, который отделяет газообразные и летучие фракции от жидкой углеводородной фракции в материале повышенного качества, причем данный сепаратор включает (i) впуск, через который материал повышенного качества вводится в сепаратор, (ii) первый выпуск, через который выводятся газообразные и летучие фракции, и (iii) второй выпуск, через который выводится жидкая углеводородная фракция; и (4) один или несколько реакторов коксования, предназначенный, чтобы принимать и перерабатывать очищенную жидкую углеводородную фракцию в целях получения высококачественных углеводородных продуктов и кокс. Необязательный защитный слой, содержащий катализатор на твердом носителе для гидроочистки жидкой углеводородной фракции, может быть включен для того, чтобы катализатор на твердом носителе отделял, по меньшей мере, часть остаточных частиц металлосульфидного катализатора, металлические примеси, серу и другие примеси от жидкой углеводородной фракции в некоторой

точке процесса.

Фиг. 2 иллюстрирует примерную перерабатывающую систему 200, в которой интегрированы гидрокрекинг и замедленное коксование согласно настоящему изобретению. Сама перерабатывающая система 200 может представлять собой модуль в составе еще более развитой и сложной нефтеперерабатывающей системы, в том числе модуль, который вводится в ранее существующую нефтеперерабатывающую систему в качестве повышающей качество части. В частности, перерабатывающая система 200 включает дистилляционную колонну 202, в которую вводится исходный материал 204, содержащий значительную фракцию высококипящих углеводородов. В качестве примера, но не ограничения, газы и/или низкокипящие углеводороды 206, у которых температура кипения составляет менее чем 370°C (698°F), отделяются от высококипящей жидкой углеводородной фракции 208, содержащей материалы, у которых температура кипения составляет более чем 370°C (698°F). Низкокипящие углеводороды 206 можно дополнительно перерабатывать ниже по потоку в качестве исходного материала 251 в сепараторе 232, получая поток прямогонных высококачественных продуктов 252, включая бензин, дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, керосин и т.д. Согласно данному варианту осуществления, высококипящая жидкая углеводородная фракция 208 преимущественно содержит «исходные тяжелые углеводороды» в значении данного термина.

Растворимый в масле предшественник катализатора 210 предварительно смешивается с углеводородной масляной фракцией или разбавителем 211, у которого температура кипения находится в интервале от 250 до 524°C (от 482 до 975°F), причем предпочтительная температура кипения составляет от 360 до 500°C (от 680 до 932°F), и это смешивание осуществляют в течение заданного периода времени, используя предварительный смеситель 212 и получая разбавленную смесь предшественника 213, в которой предшественник катализатора 210 хорошо перемешан с разбавителем 211. В качестве примера, предварительный смеситель 212 может представлять собой встроенный статический смеситель.

Разбавленная смесь предшественника 213 и исходные тяжелые углеводороды 208 соединяются в камере кондиционирования 214 в целях тщательного диспергирования предшественника катализатора 210 в объеме исходных тяжелых углеводородов 208 и получения кондиционированного исходного материала 215. Камера кондиционирования 214 может представлять собой высокосдвиговое смесительное устройство, и/или оно может представлять собой уравнительный резервуар для исходного материала 208. Уравнительный резервуар обычно используется для гашения колебаний потока перед расположенными ниже по потоку технологическими блоками, и его можно использовать для смешивания. В качестве примера, смешивание в камере 214 может осуществлять нагнетательная циркуляционная система.

Кондиционированный исходный материал 215 сжимают, используя многоступенчатый насос 218. Насос 218 может состоять из множества ступеней нагнетания, причем каждая ступень осуществляет дополнительное смешивание и диспергирование предшественника катализатора 210 в объеме кондиционированного исходного материала 215, образуя конечный кондиционированный исходный материал 216, причем предшественник катализатора 210 более тщательно перемешивается в объеме исходного материала 208.

Конечный кондиционированный исходный материал 216 вводится в подогреватель или печь 220 таким образом, что конечный кондиционированный исходный материал 216 нагревается до температуры, которая составляет приблизительно на 150°C (270°F) и предпочтительно приблизительно на 100°C (180°F) ниже температуры в суспензионнофазном реакторе 222. Растворимый в масле предшественник катализатора 210, диспергированный в объеме исходного материала 208, разлагается и соединяется с серой, высвобождающейся из исходных тяжелых углеводородов 208, и образуется металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), когда конечный кондиционированный исходный материал 216 проходит через подогреватель или печь 220 и нагревается до температуры,

которая составляет более чем температура разложения предшественника катализатора. В результате этого получается подготовленный исходный материал 221, который вводится под давлением в суспензионнофазный реактор 222. Газообразный водород 224, предпочтительно подогретый, также вводится в реактор 222 под давлением для осуществления гидрокрекинга подготовленного исходного материала 221 в реакторе 222. Тяжелые углеводородные остатки 226, которые образуются в расположенном ниже по потоку суспензионнофазном реакторе 222, могут необязательно рециркулировать обратно в реактор 222. Кубовые фракции остатков 226 могут преимущественно включают диспергированный в них остаточный коллоидный или молекулярный катализатор. Рециркулирующий газ 228 преимущественно содержит водород. Суспензионнофазный реактор 222 может включать рециркуляционный канал, рециркуляционный насос и распределительную решетчатую плиту, как в традиционном реакторе с кипящим слоем, чтобы обеспечивать более равномерное диспергирование реагентов, катализатора и тепла (например, путем, аналогичным традиционному реактору с кипящим слоем).

Подготовленный исходный материал 221 в суспензионнофазном реакторе 222 нагревается или выдерживается при температуре гидрокрекинга, который вызывает или обеспечивает повышении качества подготовленного исходного материала 221, в сочетании с катализатором и водородом в реакторе 222, таким образом, что образуется материал повышенного качества 230, который выводится из верхней части реактора 222. Согласно одному варианту осуществления, материал повышенного качества 230 перемещается непосредственно в сепаратор 232 (например, горячий сепаратор или дистилляционную колонну), необязательно, по меньшей мере, вместе с частью 251 низкокипящей фракции 206 из первой дистилляционной колонны 202 и/или рециркулирующим газом 228, который образуется ниже по потоку. В качестве альтернативы, материал повышенного качества 230 можно вводить в один или несколько реакторов гидропереработки (не представлены на чертеже), расположенные выше или ниже по потоку относительно сепаратора 232.

Газы и летучие жидкости 254 выводятся из верхней части сепаратора 232 и направляются вниз по потоку для последующей переработки. Высококипящая жидкая углеводородная фракция 236 выводится из нижней части сепаратора 232 и дополнительно перерабатывается. Согласно одному варианту осуществления, жидкая углеводородная фракция 236 вводится в вакуумную дистилляционную колонну 238 для отделения низкокипящих фракций 256, которые могут испаряться в процессе вакуумной дистиляции, а фракция высококипящих остатков 240, имеющая низкое качество, выводится из нижней части вакуумной дистилляционной колонны 238 и используется как отбензиненная в вакууме нефть (VRC) 242 в качестве исходного материала, поступающего во фракционирующую колонну 260 установки для коксования в системе замедленного коксования, и/или как остаток 226, который рециркулирует обратно в суспензионнофазный реактор 222, как обсуждается выше.

Низкокипящие фракции 256, как правило, включают легкий вакуумный газойль и тяжелый вакуумный газойль. Низкокипящая фракция 256 может объединяться, по меньшей мере, с частью низкокипящей фракции 252, которая выводится из первой дистилляционной колонны 202, а также с газами и летучими жидкостями 254, которые выводятся из сепаратора 232 и поступают в использующий смешанный исходный материал реактор гидроочистки или реактор гидрокрекинга (не представленный на чертеже) для последующей переработки и изготовления бензина и других нефтепродуктов.

Отбензиненная в вакууме нефть (VRC) 242 вводится во фракционирующую колонну 260 установки для коксования, где объединяются поток VRC 242 и поток верхних продуктов установки для коксования из возвращающей верхние продукты линии 259 (таким образом, фракционирующая колонна для коксования также известна как комбинированная дистилляционная колонна). Фракционирующая колонна для коксования фракционирует свое содержимое на поток легких высококачественных продуктов 258 и поток коксования 261. Поток легких высококачественных продуктов 258 содержит газы, лигроин коксования и газойль коксования.

Поток коксования 261 поступает через загрузочный насос 262

установки для коксования в печь 264. Загрузочный насос 262 установки для коксования обычно приводится в действие электромотором с паровым турбинным насосом в качестве резерва. Манометрическое давление может превышать 35 бар (500 фунтов на квадратный дюйм или 3,5 МПа) с механическим уплотнением, работающим вплоть до 382°C (720°F). Печь 264 установки для коксования нагревает поток коксования 261 до температуры коксования, составляющей приблизительно 500°C (930°F), при манометрическом давлении, составляющем приблизительно 4 бар (60 фунтов на квадратный дюйм или 0,4 МПа). Согласно альтернативному варианту осуществления, помимо потока исходного материала 261, в установку для коксования могут поступать и другие потоки, такие как остаток от традиционной прямой вакуумной дистилляции. Например, согласно некоторым вариантам осуществления, менее чем 100% поступающего в установку для коксования исходного материала предварительно перерабатывается в процессе суспензионного гидрокрекинга, в то время как остальная часть поступает в установку для коксования без предварительной гидропереработки в суспензионнофазном реакторе.

Затем поток коксования поступает через переходную линию 265 и открытый питающий клапан 268а во встроенный коксовый барабан 270а, в котором происходят реакции термического крекинга, производя кокс и верхние паровые продукты коксования. Переходная линия 265 может иметь хорошую изоляцию, чтобы предотвращать коксование и закупоривание. Чем короче переходная линия, тем короче задержка между нагреванием и реакциями термического крекинга. Эта задержка дает процессу название «замедленное коксование».

Реакции термического крекинга в коксовом барабане 270а вызывают образование твердого кокса и верхних паровых продуктов коксования. Эти верхние паровые продукты коксования выходят через выпускающую верхние продукты линию 271а установки для коксования и открытый выпускающий верхние продукты клапан 272а установки для коксования, возвращаясь во фракционирующую колонну для коксования 260 через возвращающую верхние продукты

линию 259 установки для коксования. Температура в выпускной линии 271a и рециркуляционной линии 259 может составлять приблизительно 443°C (830°F). Эта температура может уменьшаться приблизительно на 28°C (50°F) посредством впрыскивания горячего тяжелого газойля коксования (не представлено на чертеже) в линию 271a в качестве охлаждающего масла для предотвращения коксования в линии.

Реализованная здесь система замедленного коксования включает два работающих поочередно коксовых барабана, которые обеспечивают непрерывную работу, причем включенный в линию коксовый барабан 270a осуществляет реакции коксования, а отключенный от линии коксовый барабан 270b осуществляет коксоудаление. Эти два барабана поочередно осуществляют коксование и коксоудаление, обеспечивая непрерывную работу. Как проиллюстрировано на данном чертеже, кокс, который образуется в отключенном от линии коксовом барабане 270b, удаляют, осуществляя гидравлическое резание кокса, в котором вода при высоком давлении используется, чтобы вырезать кокс из отключенного от линии коксового барабана 270b. Манометрическое давление воды может составлять от 86 бар (1250 фунтов на квадратный дюйм или 8,6 МПа) до 275 бар (4000 фунтов на квадратный дюйм или 27,5 МПа), а скорость потока может составлять от 2,8 м³/мин (750 галлонов в минуту) до 4,7 м³/мин (1250 галлонов в минуту). Используемый для резания водяной насос 284 представляет собой многоступенчатый бочкообразный насос или многоступенчатый насос с разъемным корпусом. Насос 284 может приводиться в действие электромотором или паровыми турбинами.

Влажный кокс, вырезанный из коксового барабана 270b, выходит через выпускающую кокс линию 273b и открытый выпускающий кокс клапан 278b, проходя через коксовую переходную линию 279b в приемник 280 влажного кокса, где вода отделяется от кокса и рециркулирует через используемый для резания водяной насос 284 и водяную рециркуляционную линию 285, открытый впускающий воду клапан 276b и впускающую воду линию 277b, а

затем повторно используется для коксоудаления.

Коксоудаление также включает отпаривание и резкое охлаждение водой. Когда в коксовом барабане осуществляется коксоудаление, водяной пар и углеводородный пар направляются через открытый продувочный клапан 274b и продувочную выпускную линию 275 в продувочную систему, включающую башенный охладитель 290, продувочный конденсатор 294 и отстойный барабан 296. Данная продувочная система используется для ограничения загрязнений и для повышения регенерации углеводородов. В течение времени отпаривания и охлаждения водой барабана, такого как барабан 270b, водяной пар и углеводороды, высвобождающиеся из кокса, направляются в башенный охладитель 290. Углеводороды конденсируются в башенном охладителе 290 и возвращаются в форме газойля через возвращающую газойль линию 291 во фракционирующую колонну для коксования 260. Водяной пар, смешанный с углеводородами, выходящими из башенного охладителя 290, конденсируется в продувочном конденсаторе 294 вместе с некоторым количеством масла. Масло и сконденсированная вода разделяются в отстойном барабане 296 и выходят как газ 297a, легкий газойль коксования 297b и кислая вода 297c.

Чередующееся включение в линию и выключение из линии двух коксовых барабанов управляется рядом соответствующих пар технологических поточных и водяных клапанов, таких как, например, питающие клапаны 268a-b и впускающие воду клапаны 276a-b.

Высококачественные жидкие углеводородные продукты коксования 259 можно направлять отдельно или в сочетании с другими переработанными потоками 252, 254, 256 на последующую переработку для производства бензина и других высококачественных углеводородных продуктов.

А. Подготовка и характеристики активного металлосульфидного катализатора

Способы согласно настоящему изобретению включают предварительную стадию подготовки исходных тяжелых углеводородов таким образом, что в них содержится диспергированный металлосульфидный катализатор (например,

коллоидный или молекулярный катализатор), и соответствующий пример кратко иллюстрирует схема технологического процесса, представленная как способ 300 на фиг. 3. Согласно одному варианту осуществления, растворимое в масле соединение предшественника катализатора предварительно смешивается с разбавляющим углеводородным потоком, образуя разбавленную смесь предшественника на стадии 302.

Растворимый в масле предшественник катализатора предпочтительно имеет температуру разложения, находящуюся в интервале от приблизительно 100°C (212°F) до приблизительно 350°C (662°F), предпочтительнее в интервале от приблизительно 150°C (302°F) до приблизительно 300°C (572°F) и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 175°C (347°F) до приблизительно 250°C (482°F). Примерные предшественники катализатора представляют собой металлоорганические или комплексные соединения, более конкретно, растворимые в масле соединения или комплексы переходных металлов и органических кислот. Соединение предшественника катализатора содержит, по меньшей мере, один переходный металл и, по меньшей мере, один органический фрагмент. Примеры пригодных для использования в катализаторах переходных металлов представляют собой Mo, Ni, Co, W, Fe, V и их сочетания. Примеры органических фрагментов включают, но не ограничиваются этим, лиганды, содержащие или имеющие в качестве основы следующие соединения: 3-циклопентилпропионовая кислота, циклогексанмасляная кислота, бифенил-2-карбоновая кислота, 4-гептилбензойная кислота, 5-фенилвалериановая кислота, гераниевая кислота, 10-ундеценная кислота, додекановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, нафтенная кислота, пентакарбонил или гексакарбонил. Примерные соединения предшественника включают, но не ограничиваются этим, 2-этилгексаноат молибдена, нафтенат молибдена, нафтенат ванадия, каприлат ванадия, гексакарбонилмолибден, гексакарбонилванадий, пентакарбонилжелезо, 3-циклопентилпропионат молибдена, циклогексанбутаноат молибдена, бифенил-2-карбосилат молибдена,

4-гептилбензоат молибдена, 5-фенилпентаноат молибдена, геранат молибдена, 10-ундеценоат молибдена, додеканоат молибдена.

На основании настоящего описания специалист в данной области техники может выбирать температурный режим смешивания, который обеспечивает тщательное перемешивание выбранного соединения предшественника без значительного разложения перед образованием активного металлосульфидного катализатора.

Примеры подходящих углеводородных разбавителей включают, но не ограничиваются этим, вакуумный газойль, который обычно имеет температурный интервал кипения от 360 до 524°C (от 680 до 975°F); декантированный газойль или рецикловый газойль, который обычно имеет температурный интервал кипения от 360° до 550°C (от 680 до 1022°F); и легкий газойль, который обычно имеет температурный интервал кипения от 200° до 360°C (от 392 до 680°F).

Соотношение предшественника катализатора и углеводородного масла в качестве растворителя находится предпочтительно в интервале от приблизительно 1:500 до приблизительно 1:1, предпочтительнее в интервале от приблизительно 1:150 до приблизительно 1:2 и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 1:100 до приблизительно 1:5 (составляя, например, 1:100, 1:50, 1:30 или 1:10).

Предшественник катализатора преимущественно смешивается с углеводородным разбавителем при температуре ниже температуры начала разложения значительной части предшественник катализатора, предпочтительно, при температуре, находящейся в интервале от приблизительно 25°C (77°F) до приблизительно 250°C (482°F), предпочтительнее в интервале от приблизительно 50°C (122°F) до приблизительно 200°C (392°F) и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 75°C (167°F) до приблизительно 150°C (302°F), и образование разбавленной смеси предшественника. Следует понимать, что фактическая температура, при которой образуется разбавленная смесь предшественника, как правило, в значительной степени зависит от температуры

разложения конкретного используемого предшественника. Предшественник катализатора предпочтительно смешивается с углеводородным маслом в качестве растворителя в течение периода времени, находящегося в интервале от приблизительно одной секунды до приблизительно 20 минут, предпочтительнее в интервале от приблизительно 5 секунд до приблизительно 10 минут и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 20 секунд до приблизительно 5 минут. Фактическая продолжительность смешивания зависит, по меньшей мере, частично, от температуры (поскольку температура влияет на вязкость текучих сред) и интенсивности смешивания. Интенсивность смешивания зависит, по меньшей мере, частично, от числа ступеней, например, в случае встроенных в линию статических смесителей.

Поскольку в объем настоящего изобретения входит непосредственное смешивание предшественника катализатора с исходными тяжелыми углеводородами, в таких случаях необходимо предпринимать меры, чтобы перемешивать компоненты в течение времени, достаточного для тщательного диспергирования смеси предшественника в объеме исходного материала перед тем, как происходит значительное разложение предшественника. Например, патент США №5578197 (Сур и др.), описание которого включается в настоящий документ посредством ссылки, описывает способ, посредством которого 2-этилгексаноат молибдена перемешивается с остатком после вакуумной дистилляции битума в течение 24 часов перед тем, как получаемая в результате смесь нагревается в реакционном резервуаре для образования соединения катализатора и осуществления гидрокрекинга (см. с. 10, строки 4-43). Хотя перемешивание в течение 24 часов может быть приемлемым в условиях исследования, такой продолжительный период перемешивания может сделать определенные промышленные операции неприемлемо дорогостоящими.

Предварительное перемешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем перед перемешиванием разбавленной смеси предшественника с исходными тяжелыми углеводородами в значительной степени способствует тщательному и однородному диспергированию предшественника в объеме исходного материала, в

частности, в течение относительно короткого периода времени, требуемого, чтобы крупномасштабные промышленные операции оставались экономически приемлемыми. Изготовление разбавленной смеси предшественника сокращает суммарное время перемешивания, поскольку: (1) сокращаются или устраняются различия в растворимости между более полярным предшественником катализатора и исходными тяжелыми углеводородами, (2) сокращаются или устраняются различия в реологических свойствах между предшественником катализатора и исходными тяжелыми углеводородами, и/или (3) молекулы предшественника катализатора разрушаются и переходят в раствор в углеводородном масле, используемом в качестве растворителя, и, таким образом, улучшается диспергирование катализатора в объеме исходных тяжелых углеводородов. Особенное преимущество имеет предварительное изготовление разбавленной смеси предшественника, и в таком случае в исходных тяжелых углеводородах содержится вода (например, сконденсированная вода). В противном случае имеющий повышенное сродство полярный предшественник катализатора может вызывать местную агломерацию предшественника, и в результате этого получается неудовлетворительное диспергирование, и образуются имеющие микронные размеры или более крупных частиц катализатора. В углеводородном масле, используемом в качестве растворителя, предпочтительно практически не содержится вода (т.е. содержится менее чем приблизительно 0,5% воды), что предотвращает образование значительных количеств имеющих микронные размеры или более крупных частиц катализатора.

Разбавленная смесь предшественника объединяется с исходными тяжелыми углеводородами на стадии 304 способа 300, как проиллюстрировано на фиг. 3, и перемешивается в течение времени, достаточного для диспергирования предшественника катализатора в объеме исходного материала и получения кондиционированного исходного материала, где предшественник катализатора тщательно диспергируется в объеме исходных тяжелых углеводородов, перед разложением предшественника. Чтобы осуществить достаточное диспергирование предшественника

катализатора в объеме исходных тяжелых углеводородов и затем получить металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) при разложении предшественника, разбавленная смесь предшественника и исходные тяжелые углеводороды предпочтительно перемешиваются в течение периода времени, находящегося в интервале от приблизительно одной секунды до приблизительно 20 минут, предпочтительнее в интервале от приблизительно 5 секунд до приблизительно 10 минут и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 20 секунд до приблизительно 3 минут. Увеличение интенсивности и/или энергии сдвига в процессе перемешивания, как правило, сокращает время, требуемое для осуществления тщательного перемешивания.

Примеры смесительного устройства, которое можно использовать для осуществления тщательного перемешивания предшественника катализатора и исходных тяжелых углеводородов, включают, но не ограничиваются этим, обеспечивающий высокосдвиговое смешивание резервуар, имеющий пропеллер или турбинное колесо; многоступенчатые статические встроенные в линию смесители; многоступенчатые статические встроенные в линию смесители, с которыми сочетаются встроенные в линию высокосдвиговые смесители; многоступенчатые статические встроенные в линию смесители, с которыми сочетаются встроенные в линию высокосдвиговые смесители; многоступенчатые статические встроенные в линию смесители, с которыми сочетаются встроенные в линию высокосдвиговые смесители, а затем следует перекачивание в уравнительный резервуар; сочетания перечисленных выше смесителей, за которыми следуют один или несколько многоступенчатых центробежных насосов; и один или несколько многоступенчатых центробежных насосов. Согласно одному варианту осуществления, можно осуществлять непрерывное, а не периодическое смешивание, используя высокомошные насосы, имеющие множество камер, внутри которых соединение предшественника катализатора и исходные тяжелые углеводороды встряхиваются и перемешиваются в условиях самого процесса перекачивания. Перечисленные выше смесительные устройства можно

также использовать для описанного выше процесса предварительного смешивания, в котором предшественник катализатора смешивается с углеводородным маслом, используемым в качестве растворителя, для изготовления смеси предшественника катализатора.

Согласно одному варианту осуществления, разбавленную смесь предшественника можно первоначально перемешивать, используя приблизительно от 10 до 30% (например, 20%) исходных тяжелых углеводородов, и получаемые в результате смешанные исходные тяжелые углеводороды можно смешивать, используя следующие 30–50% (например, 40%) исходных тяжелых углеводородов, и получаемые в результате 50–70 (например, 60%) смешанных исходных тяжелых углеводородов можно смешивать, используя оставшиеся 30–50% (например, 40%) тяжелых углеводородов, в соответствии с надлежащей инженерной практикой последовательного разбавления, чтобы предшественник катализатора тщательно диспергировался в исходных тяжелых углеводородах. Представленные выше процентные соотношения представляют собой просто иллюстративные примеры, но не ограничения. Тем не менее, в процессе последовательного разбавления следует все же строго соблюдать условия продолжительности перемешивания в соответствующих смесительных устройствах или использовать способы, описанные в настоящем документе.

В случае исходных тяжелых углеводородов, которые являются твердыми или чрезвычайно вязкими при комнатной температуре, такие исходные материалы можно преимущественно нагревать, чтобы они размягчались, и получался исходный материал, имеющий достаточно низкую вязкость, таким образом, чтобы обеспечивать хорошее перемешивание предшественника катализатора и получать композицию исходного материала. Эти исходные тяжелые углеводороды представляют собой, но не ограничиваются этим следующие материалы: тяжелая сырая нефть, битум из нефтеносного песка, кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении, кубовые продукты вакуумной дистилляции, остатки, кубовые продукты легкого крекинга, каменноугольная смола, тяжелые

углеводороды из нефтеносных сланцев и продукты ожигения угля. Как правило, при уменьшении вязкости исходных тяжелых углеводородов сокращается время, требуемое для осуществления тщательного и однородного диспергирования растворимого в масле соединения предшественника в объеме исходного материала. Однако исходный материал не следует нагревать до температуры, выше которой происходит значительное разложение предшественника катализатора, до тех пор, пока не будет осуществлено тщательное и полное смешивание и изготовление кондиционированный исходный материал. В результате предварительного разложения предшественника катализатора, как правило, образуются имеющие микронные размеры или более крупные частицы катализатора, а не коллоидный или молекулярный катализатор. Исходные тяжелые углеводороды и разбавленная смесь предшественника перемешиваются и кондиционируются при температуре, находящейся предпочтительно в интервале от приблизительно 25°C (77°F) до приблизительно 350°C (662°F), предпочтительнее в интервале от приблизительно 50°C (122°F) до приблизительно 300°C (572°F) и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 75°C (167°F) до приблизительно 250°C (482°F), образуя кондиционированный исходный материал.

После тщательного перемешивания предшественника катализатора с исходными тяжелыми углеводородами и образования кондиционированного исходного материала данная композиция нагревается до температуры, при которой происходит значительное разложение предшественника катализатора, и из него высвобождается составляющий катализатор металл, и образуется конечный активный катализатор. Согласно одному варианту осуществления, с металлом из предшественника реагирует сера, которая высвобождается из исходных тяжелых углеводородов, и образуется металлосульфидное соединение, которое представляет собой конечный активный катализатор. В том случае, где исходные тяжелые углеводороды содержат достаточное или избыточное количество серы, конечный активированный катализатор может образовываться на месте использования посредством нагревания до

температуры, достаточной для высвобождения серы из предшественника. В некоторых случаях сера может высвободиться при такой же температуре, при которой разлагается предшественник. В других случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры.

Если предшественник катализатора тщательно перемешивается с исходными тяжелыми углеводородами, по меньшей мере, значительная часть высвобождающихся ионов металла в достаточной степени экранируются или защищаются от других ионов металла, таким образом, что они могут образовывать молекулярно-диспергированный катализатор при реакции с серой и образовании металлосульфидного соединения. В некоторых обстоятельствах может происходить незначительная агломерация, в результате которой образуются имеющие коллоидный размер частицы катализатора. Однако считается, что при обеспечении тщательного диспергирования предшественника в объеме исходного материала образуются отдельные молекулы, а не частицы катализатора. В результате простого перемешивания, которое не обеспечивает достаточное диспергирование предшественника катализатора в объеме исходного материала, как правило, образуются металлосульфидные соединения, состоящие из имеющих микронные размеры или более крупных агломерированных частиц.

Чтобы изготовить металлосульфидный катализатор, перемешанную композицию исходного материала нагревают температуры, находящейся предпочтительно в интервале от приблизительно 225°C (437°F) до приблизительно 450°C (842°F), предпочтительнее в интервале от приблизительно 275°C (527°F) до приблизительно 440°C (824°F) и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 310°C (590°F) до приблизительно 420°C (788°F). Согласно одному варианту осуществления, кондиционированный исходный материал нагревается до температуры, которая составляет приблизительно на 150°C (270°F) меньше, чем температура гидрокрекинга, и предпочтительно приблизительно на 100°C (180°F) меньше, чем температура гидрокрекинга в предшествующем коксованию реакторе

гидрокрекинга. Согласно одному варианту осуществления, металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) образуется в процессе предварительного нагревания перед тем, как исходные тяжелые углеводороды вводятся в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга. Согласно следующему варианту осуществления, по меньшей мере, частично металлосульфидный катализатор {например, коллоидный или молекулярный катализатор) образуется на месте использования в самом предшествующем коксованию реакторе гидрокрекинга. В некоторых случаях металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) может образовываться, когда исходные тяжелые углеводороды нагреваются до температуры гидрокрекинга до или после введения в реактор гидрокрекинга. Первоначальная концентрация каталитического металла в катализаторе находится предпочтительно в интервале от приблизительно 5 частей на миллион до приблизительно 500 частей на миллион, предпочтительнее в интервале от приблизительно 15 частей на миллион до приблизительно 300 частей на миллион и наиболее предпочтительно в интервале от приблизительно 25 частей на миллион до приблизительно 175 частей на миллион по отношению к массе исходных тяжелых углеводородов. Катализатор может становиться более концентрированным (например, вплоть до 5000 частей на миллион) по мере того, как летучие фракции удаляются из фракции нелетучих остатков после дистилляции.

В том случае, где исходные тяжелые углеводороды включает значительное количество молекул асфальтенов, молекулы или коллоидные частицы катализатора предпочтительно соединяются с молекулами асфальтенов или остаются в непосредственной близости от них. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, исходные тяжелые углеводороды содержат, по меньшей мере, приблизительно 10 мас.% асфальтенов или других образующих кокс предшественников. Повышающие качество реакции в процессе согласно настоящему изобретению сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, по меньшей мере, на 20 мас.%, предпочтительнее, по меньшей мере,

на 40 мас.%, и еще предпочтительнее, по меньшей мере, на 60 мас.%.
мас.%.

Асфальтены представляют собой сложные углеводородные молекулы, которые имеют относительно низкое соотношение водорода и углерода, которое возникает в результате значительного числа конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми боковыми цепями. Гипотетическая молекулярная структура асфальтена, которую разработали А. G. Bridge и его сотрудники в компании Chevron, проиллюстрирована на фиг. 4. Слои, которые составляют конденсированные ароматические и нафтеновые кольца, удерживают друг с другом гетероатомы, такие как сера или азот, и/или полиметиленовые мостик, простотиозфирные связи, а также комплексы ванадия и никеля. Кроме того, асфальтеновая фракция также имеет более высокое содержание серы и азота, чем сырая нефть или другие составляющие остатков после вакуумной дистилляции, а также содержит в более высоких концентрациях образующие углерод соединения (т.е. соединения, из которых образуются предшественники кокса и отложения).

Асфальтен имеет более высокое сродство к металлосульфидному катализатору (например, коллоидному или молекулярному катализатору), поскольку молекулы асфальтена, как правило, более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды, которые содержатся в составе исходных тяжелых углеводородов. Поскольку коллоидный или молекулярный катализатор, как правило, является очень гидрофильным, отдельные частицы или молекулы стремятся мигрировать к более гидрофильным фрагментам или молекулам в составе исходных тяжелых углеводородов. Фиг. 5 схематически иллюстрирует каталитические молекулы или коллоидные частицы «X», которые связаны с молекулами асфальтена или находятся в непосредственной близости от них.

Хотя высокополярная природа каталитических соединений вызывает или обеспечивает связывание коллоидного или молекулярного катализатора с молекулами асфальтена, именно общая несовместимость между высокополярным каталитическим

соединением и гидрофобными исходными тяжелыми углеводородами приводит к необходимости вышеупомянутого тщательного или однородного перемешивания растворимого в масле соединения предшественника катализатора в объеме исходных тяжелых углеводородов перед тем, как предшественник разлагается, и образуется металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор). Поскольку составляющие катализатор соединения металлов имеют высокую полярность, они не могут эффективно диспергироваться в объеме исходных тяжелых углеводородов в коллоидной или молекулярной форме, если они вводятся непосредственно или в качестве составляющих водного раствора или масляно-водной эмульсии. Такими способами неизбежно образуются имеющие микронные или более крупные размеры частицы катализатора.

Далее рассмотрим фиг. 6А и 6В, которые схематически иллюстрируют имеющий нанометровые размеры дисульфид молибдена кристалл. Фиг. 6А представляет вид сверху, а фиг. 6В представляет вид сбоку кристалла дисульфида молибдена. Молекулы дисульфида молибдена, как правило, образуют плоские гексагональные кристаллы, в которых шесть слоев атомов молибдена (Mo) располагаются между слоями атомов серы (S). Активные для катализа центры располагаются только на гранях кристалла, где атомы молибдена являются открытыми. Мелкие кристаллы имеют более высокое процентное содержание расположенных на гранях атомов молибдена.

Диаметр атома молибдена составляет приблизительно 0,3 нм, а диаметр атома серы составляет приблизительно 0,2 нм. Имеющий нанометровые размеры кристалл дисульфида молибдена содержит 7 атомов молибдена, расположенных между 14 атомами серы. Как видно на фиг. 6А, шесть из семи (85,7%) всех атомов молибдена располагаются на гранях кристалла и являются открытыми и доступными для каталитической активности. С другой стороны, имеющий микронные размеры кристалл дисульфида молибдена содержит несколько миллионов атомов, и лишь приблизительно 0,2% всех атомов молибдена располагаются на гранях кристалла и являются открытыми и доступными для каталитической активности.

Остальные 99,8% атомов молибдена в имеющем микронные размеры кристалле располагаются во внутреннем пространстве кристалла и, таким образом, оказываются недоступными для катализа. Это означает, что имеющие нанометровые размеры частицы дисульфида молибдена, согласно теории, являются, по меньшей мере, на несколько порядков более эффективными в отношении создания активных центров катализатора, чем имеющие микронные размеры частицы.

Из практических соображений, в результате образования имеющих меньшие размеры частиц катализатора получается большее число частиц катализатора и более равномерное распределение каталитических центров в объеме исходного материала. Простая математика определяет, что в результате образования имеющих нанометровые размеры частиц вместо имеющих микронные размеры частиц кратность увеличения числа частиц составляет приблизительно от 100^3 (или 1 миллиона) до 1000^3 (или 1 миллиарда) в зависимости от размера и формы кристаллов катализатора. Это означает кратность увеличения приблизительно от 1 миллиона до 1 миллиарда для числа точек или мест в объеме исходного материала, где располагаются активные центры катализатора. Кроме того, считается, что имеющие нанометровые или меньшие размеры частицы дисульфида молибдена прочно связываются с молекулами асфальтена, как представлено на фиг. 5. С другой стороны, считается, что имеющие микронные размеры или более крупные частицы катализатора являются чрезмерно большими, чтобы образовывать прочные связи с молекулами асфальтена или внутри этих молекул.

В. Способы гидропереработки

Фиг. 7 представляет схему технологического процесса, которая кратко иллюстрирует примерный способ 700 гидропереработки исходных тяжелых углеводородов согласно настоящему изобретению, в котором увеличивается количество и качество высококачественных жидких углеводородных продуктов, и уменьшается количество кокса по сравнению с традиционными способами повышения качества посредством гидрокрекинга или термического крекинга.

Сначала исходные тяжелые углеводороды поступают вместе с водородом в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга на стадии 702 способа 700. Исходные тяжелые углеводороды первоначально содержат, по меньшей мере, приблизительно 30 мас.%, или предпочтительнее, по меньшей мере, приблизительно 50 мас.%, или еще предпочтительнее, по меньшей мере, приблизительно 80 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, приблизительно 524°C (975°F). Металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) можно изготавливать на месте использования в объеме исходных тяжелых углеводородов перед введением исходного материала в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, или, по меньшей мере, часть металлосульфидного катализатора можно изготавливать на месте использования в самом предшествующем коксованию реакторе гидрокрекинга. Примеры подходящих реакторов гидрокрекинга, которые можно использовать на данной первой стадии или ступени процесса, представляют собой газожидкостные суспензионнофазные реакторы, содержащие газ, жидкость и твердое вещество суспензионнофазные реакторы, реакторы с кипящим слоем, реакторы с неподвижным слоем и реакторы с подвижным слоем.

После этого исходные тяжелые углеводороды нагреваются или поддерживаются при температуре гидрокрекинга таким образом, что образуются углеводородные свободные радикалы из углеводородных молекул в составе исходных тяжелых углеводородах на стадии 704 способа 700. Исходный материал можно вводить в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга после предварительного нагревания до температуры гидрокрекинга, или его можно нагревать в предшествующем коксованию реакторе гидрокрекинга до температуры гидрокрекинга, чтобы производить углеводородные свободные радикалы.

Металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) в объеме исходного материала катализирует повышающие качество реакции между углеводородными свободными радикалами и водородом в предшествующем коксованию

реакторе гидрокрекинга, образуя переработанное исходное вещество или материал на стадии 706 способа 700. Повышающие качество реакции сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, увеличивают соотношение водорода и углерода в материале повышенного качества и уменьшают температуру кипения углеводородов в материале повышенного качества по сравнению с исходными тяжелыми углеводородами. Согласно одному варианту осуществления, избыток водорода вводится в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга в целях обеспечения высокой степени превращения и производительности.

Материал повышенного качества удаляется из предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга и перемещается в сепаратор на стадии 708 способа 700. Как ниже обсуждается более подробно, в качестве альтернативы, материал повышенного качества можно вводить в один или несколько дополнительных предшествующих коксованию реакторов гидропереработки, расположенных выше или ниже по потоку относительно сепаратора, для дополнительного повышения качества. Сепаратор обеспечивает или осуществляет отделение газов и летучих жидкостей от нелетучей жидкой углеводородной фракции на стадии 710 способа 700. Газообразные и летучие жидкие углеводородные фракции преимущественно выводятся из верхней части сепаратора, а нелетучая (или менее летучая) жидкая углеводородная фракция выводится из нижней части сепаратора.

Согласно одному варианту осуществления, сепаратор представляет собой горячий сепаратор. Вследствие высокой температуры в горячем сепараторе, остаточный металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор) в объеме жидкой углеводородной фракции может продолжать катализ реакций гидрирование между остаточным или вновь добавленным водородом и углеводородными свободными радикалами, которые остаются и/или вновь образуются в горячем сепараторе. Поскольку каталитические реакции гидрирования продолжаются, температура в горячем сепараторе может оставаться точно или приблизительно на уровне температуры гидрокрекинга без засорения оборудования в

результате образования предшественников кокса и отложений, что могло бы в других условиях происходить в горячем сепараторе, если бы асфальтеновые радикалы имели возможность реагировать друг с другом и с другими углеводородными радикалами вместо рекомбинации с радикалами водорода.

По меньшей мере, часть нелетучей (или менее летучей) жидкой углеводородной фракции, которая выводится из нижней части сепаратора, перемещается в один или несколько реакторов коксования на стадии 712 способа 700, вызывая термический крекинг жидкой углеводородной фракции, в результате которого образуются высококачественные углеводородные продукты и нефтяной кокс. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, часть жидкой углеводородной фракции, которая вводится в реактор коксования, представляет собой отбензиненную в вакууме нефть (VRC). Реакторы коксования могут представлять собой реакторы замедленного коксования, реакторы коксования в текучей среде, реакторы Flexicoking® или другие реакторы коксования.

Частицы металлосульфидного катализатора (например, коллоидного или молекулярного катализатора), используемого в данном процессе, можно извлекать из технологического потока путем рециркуляции в нижней части сепаратора или дистилляционной колонны. Способ гидропереработки необязательно включает введение жидкой углеводородной фракции в защитный слой, содержащий катализатор на твердом носителе, перед ее введением в один или несколько реакторов коксования, причем катализатор на твердом носителе удаляет, по меньшей мере, частично остаточный коллоидный или молекулярный катализатор и примеси, которые содержатся в жидком технологическом потоке.

В заключение, высококачественные углеводородные продукты и кокс разделяются для последующей переработки или хранения на стадии 714 способа 700. Предшествующие коксованию реакции гидрокрекинга, которые ускоряет металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), сокращают содержание образующих кокс асфальтенов и другие предшественников, а также увеличивают соотношение водорода и

углерода в потоке после переработки. Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает повышение степени превращения и выхода и улучшение качества переработанных углеводородов по сравнению с традиционными способами повышения качества. Он также сокращает коксообразование и засорение оборудования, даже в установке для коксования, что обеспечивает переработку более широкого круга низкокачественных исходных материалов.

Для цели настоящего изобретения термин «степень превращения» определяется на основании количества кокса, образующегося в установке для коксования. Другими словами, процентная степень превращения = $100 \cdot (\text{исходные остатки} - \text{образующийся кокс}) / (\text{исходные остатки})$. Описанные способы, как правило, обеспечивают превращение, по меньшей мере, приблизительно 60 мас.%; предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 70 мас.%, предпочтительнее, по меньшей мере, приблизительно 80 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 85 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F), в углеводороды, у которых температура кипения составляет менее чем 524°C (975°F). Согласно варианту осуществления настоящего изобретения степень превращения увеличивается, по меньшей мере, на 4 мас.% или предпочтительнее, по меньшей мере, на 10 мас.% по сравнению с другим аналогичным способом коксования, в котором отсутствуют предшествующие коксованию реакции гидрокрекинга, катализируемые молекулярным или коллоидным катализатором.

Способ согласно настоящему изобретению производит, по меньшей мере, 70 мас.% углеводородов C4+, у которых температура кипения составляет менее чем 524°C (975°F). Предпочтительно данный способ повышает выход дистиллята C4+, у которых температура кипения составляет менее чем 524°C (975°F), по меньшей мере, на 10% по сравнению с другим аналогичным способом коксования, в котором отсутствуют предшествующие коксованию реакции гидрокрекинга, катализируемые молекулярным или коллоидным катализатором. Способ, осуществляемый согласно

настоящему изобретению, сокращает коксообразование, по меньшей мере, на 20 мас.% или предпочтительнее, по меньшей мере, на 50 мас.% по сравнению с другим аналогичным способом коксования, в котором отсутствуют предшествующие коксованию реакции гидрокрекинга, катализируемые молекулярным или коллоидным катализатором.

С. Системы гидропереработки

Как упомянуто выше, технологический поток углеводородов может вступать в дополнительные повышающие качество реакции перед переработкой в реакторе коксования. Фиг. 8А-8В схематически иллюстрируют примерные конфигурации системы согласно настоящему изобретению, которые представляют собой видоизменения конфигурации представленной на фиг. 1. Система на фиг. 1 может быть реализована таким образом, чтобы включать предшествующий коксованию суспензионнофазный реактор гидрокрекинга 902 и горячий сепаратор 904, конструкция и работа которых представлены и описаны ниже более подробно по отношению к фиг. 9. Согласно альтернативному варианту осуществления, по меньшей мере, один предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга может представлять собой реактор гидрокрекинга 1030 с кипящим слоем, конструкция и работа которого представлены и описаны ниже более подробно по отношению к фиг. 10. Согласно другому варианту осуществления, по меньшей мере, один предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга может представлять собой реактор гидрокрекинга 1160 с неподвижным слоем, конструкция и работа которого представлены и описаны ниже более подробно по отношению к фиг. 11.

Видоизменения вышеупомянутой системы могут иметь конфигурации, примеры которых представлены на фиг. 8А-8В. Конфигурация системы может включать второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга и необязательно второй сепаратор. Каждый из двух реакторов гидрокрекинга может представлять собой, не ограничиваясь этим, суспензионнофазный реактор, реактор с кипящим слоем, или реактор с неподвижным слоем. Первый из двух предшествующих коксованию реакторов гидрокрекинга предпочтительно представляет собой

суспензионнофазный реактор, в котором находятся жидкая фаза, содержащая исходные тяжелые углеводороды, и диспергированный в ней металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), а также газовая фаза, содержащая, главным образом, водород. Сепараторы могут представлять собой один или несколько горячих сепараторов, дистилляционных колонн, фракционирующих колонн или любых других сепараторов, которые известны в технике, причем первый из двух сепараторов предпочтительно представляет собой горячий сепаратор. Специалист в данной области техники может разрабатывать дополнительные видоизменения конфигураций, в основе которых лежат конфигурации на фиг. 1. согласно настоящему изобретению, посредством объединения реакций гидрокрекинга, в которых используется молекулярный/коллоидный катализатор, с реакциями термического крекинга в процессе коксования.

Согласно варианту осуществления, представленному на фиг. 8А, в систему добавляется второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 808 после первого предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга 804 и перед сепаратором 812. В данной система присутствуют, по меньшей мере, (1) исходные тяжелые углеводороды 802, содержащих в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C (650°F) и металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), диспергированный в объеме исходного материала; (2) предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 804, который нагревает или выдерживает исходные тяжелые углеводороды 802 при температуре гидрокрекинга вместе с водородом в целях превращения, по меньшей мере, части высококипящих углеводородов в составе исходных тяжелых углеводородов в низкокипящие углеводороды, чтобы в результате этого получался материал повышенного качества 806; (3) второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 808, который дополнительно повышает качество материала повышенного качества 806, производя материал дополнительно повышенного качества 810, который вводится в

сепаратор 812; (4) сепаратор 812, который отделяет газообразные и летучие фракции 816 от жидкой углеводородной фракции 814 в составе материала дополнительно повышенного качества 810; и (5) одна или несколько систем для коксования 818, предназначенных, чтобы принимать и перерабатывать жидкую углеводородную фракцию 814, а также производить и разделять высококачественные жидкие углеводородные продукты 820 и кокс 822.

Согласно альтернативному варианту осуществления, представленному на фиг. 8В, в систему добавляется второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга 854 и второй сепаратор 858 между первым сепаратором 848 и установкой для коксования 868. Вторым предшествующим коксованию реактор гидрокрекинга 858 повышает качество жидкой углеводородной фракции 850 из первого сепаратора 848 и производит материал дополнительно повышенного качества 856, который поступает во второй сепаратор 858, который отделяет газообразные и летучие фракции 862 от жидкой углеводородной фракции 860 в составе материала дополнительно повышенного качества 856 в целях последующей переработки на установке для коксования 868, производящей высококачественные жидкие углеводородные продукты 870 и кокс 872.

Фиг. 9 схематически иллюстрирует систему гидропереработки 900, которая включает двухфазный суспензионнофазный реактор гидрокрекинга 902 и горячий сепаратор 904. Исходные тяжелые углеводороды 906 смешиваются и кондиционируются с предшественником катализатора 908 в смесителе 910, предпочтительно после того, как осуществляется предварительное смешивание соединения предшественника 908 с разбавителем 907, и образуется разбавленная смесь предшественника 909. Кондиционированный исходный материал из смесителя 910 нагнетается насосом 912, который также служит в качестве многоступенчатого смесительного устройства, для дополнительного диспергирования соединения предшественника катализатора, как обсуждается выше, проходит через подогреватель 914 и непрерывно поступает в реактор 902 вместе с газообразным водородом 916

через впускное отверстие 918, которое располагается точно или приблизительно в нижней части реактора 902. Мешалка 920 в нижней части реактора 902 обеспечивает перемешивание жидкой фазы, способствуя, таким образом, более равномерному рассеянию тепла, которое образуется в процессе реакций гидрокрекинга. В качестве альтернативы или в качестве дополнения к мешалке 920, реактор 902 может включать рециркуляционный канал, рециркуляционный насос и распределительную решетчатую плиту, которые не представлены на чертеже, как в традиционных реакторах с кипящим слоем (см. фиг. 10), чтобы осуществлять более равномерное диспергирование реагентов, катализатора и тепла. Водород схематически проиллюстрирован как газовые пузырьки 922 в объеме исходного материала 306. Коллоидный или молекулярный катализатор в объеме исходного материала 906 схематически проиллюстрирован как частицы катализатора 924. Следует понимать, что газовые пузырьки 922 и частицы катализатора 924 представлены с увеличением размера, таким образом, чтобы их можно было видеть на чертеже.

Исходные тяжелые углеводороды 906 подвергаются каталитической переработке в присутствии водорода и коллоидного или молекулярного катализатора в суспензионнофазном реакторе 902 и превращаются в переработанный исходный материал 926, который непрерывно выводится из суспензионнофазного реактора 902 через выпускное отверстие 928, расположенное точно или приблизительно в верхней части суспензионнофазного реактора 902, а затем поступает в сепаратор 904, необязательно после прохождения через необязательное устройство гидропереработки 930.

Переработанный исходный материал 926 в горячем сепараторе 904 содержит остаточный или молекулярный катализатор, схематически проиллюстрированный как частицы катализатора 924' в горячем сепараторе 904, и остаточный водород, схематически проиллюстрированный как пузырьки 922'. Горячий сепаратор 904, который может работать при температуре, отличающейся не более чем приблизительно на 20°F (приблизительно на 11°C) от

температуры гидрокрекинга в реакторе 902, отделяет летучую фракцию 905, которая выводится из верхней части горячего сепаратора 904, от нелетучей жидкой фракции 907, которая выводится из нижней части горячего сепаратора 904. Благоприятные повышающие качество реакции между углеводородными свободными радикалами, которые сохраняются и/или образуются в нелетучей фракции 907, и остаточным водородом 922' может катализировать остаточный коллоидный или молекулярный катализатор 924' в горячем сепараторе 904.

Жидкая фракция 907 выводится из горячего сепаратора 904 и перемещается в один или несколько реакторов коксования, которые производят высококачественные жидкие углеводородные продукты и кокс. Коллоидные или молекулярные катализаторы в нелетучей фракции 907 можно необязательно отделять, используя защитный слой (не представленный на чертеже), содержащий катализатор на твердом носителе, перед введением жидкой фракции 907 в один или несколько реакторов коксования.

Фиг. 10 схематически иллюстрирует систему гидропереработки 1000, которая включает суспензионнофазный реактор гидрокрекинга 1002, горячий сепаратор 1004 и реактор с кипящим слоем 1030, расположенный между суспензионнофазным реактором 1002 и горячим сепаратором 1004. Суспензионнофазный реактор 1002 производит переработанный исходный материал 1026 практически таким же образом, как система гидропереработки 900, за исключением того, что переработанный исходный материал 1026 поступает в реактор с кипящим слоем 1030, а не в горячий сепаратор 904. Переработанный исходный материал 1026 необязательно нагнетается насосом 1032 и вводится вместе с дополнительным водородом 1034 в реактор с кипящим слоем 1030 через впускное отверстие 1036, расположенное точно или приблизительно в нижней части реактора с кипящим слоем 1030. Переработанный исходный материал 1026 содержит остаточный или молекулярный катализатор, схематически проиллюстрированный как частицы катализатора 1024' в реакторе с кипящим слоем 1030. Реактор с кипящим слоем 1030 также включает выпускное отверстие 1038, расположенное точно или приблизительно в верхней части реактора с кипящим слоем 1030,

через которое затем выводится подвергнутый гидропереработке исходный материал 1040.

Реактор с кипящим слоем 1030 дополнительно включает зону разрыхленного катализатора 1042, содержащую катализатор на пористом носителе 1044, который поддерживается в разрыхленном или псевдооживленном состоянии, противодействуя силе тяжести, посредством восходящего движения исходного материала и газа через реактор с кипящим слоем 1030. Нижний конец зоны разрыхленного катализатора 1042 определяет распределительная решетчатая плита 1046 с колпачковыми тарелками, которая отделяет зону разрыхленного катализатора 1042 от нижней не содержащая катализатора на носителе зоны 1048, расположенной между дном реактора с кипящим слоем 1030 и распределительной решетчатой плитой 1046. Распределительная решетчатая плита 1046 равномерно распределяет газообразный водород и исходный материал в объеме реактора и предотвращает падение катализатора на носителе 1044 под действием силы тяжести в нижнюю не содержащую катализатора на носителе зону 1048. Верхний конец зоны разрыхленного катализатора 1042 находится на высоте, на которой направленная вниз сила тяжести становится равной или превышает подъемную силу движущегося вверх исходного материала и газа через реактор с кипящим слоем 1030, когда катализатором на носителе 1044 достигается заданный уровень разрыхления или разделения. Выше зона разрыхленного катализатора 1042 находится верхняя не содержащая катализатора на носителе зона 1050. Остаточный коллоидный или молекулярный катализатор 1024' диспергируется в объеме исходного материала в реакторе с кипящим слоем 1030, в который входят зона разрыхленного катализатора 1022 и не содержащие катализатора на носителе зоны 1048, 1050.

Исходный материал внутри реактора с кипящим слоем 1030 непрерывно рециркулирует из верхней не содержащая катализатора на носителе зоны 1050 в нижнюю не содержащую катализатора на носителе зоны 1048 реактора с кипящим слоем 1030 посредством рециркуляционного канала 1052, расположенного в центре реактора с кипящим слоем 1030, в соединении с эбуляционным насосом 1054,

расположенным в нижней части реактора с кипящим слоем 1030. В верхней части рециркуляционного канала 1052 находится воронкообразный рециркуляционный колпачок 1056, через который исходный материал втягивается из верхней не содержащая катализатора на носителе зоны 1050. Исходный материал, втягиваемый вниз через рециркуляционный канал, 1052 поступает в нижней не содержащей катализатора зоны 1048 и затем проходит вверх через распределительную решетчатую плиту 1046 в зону разрыхленного катализатора 1042, где с ним смешиваются свежий переработанный исходный материал 1026 и дополнительный газообразный водород 1034, который поступает в реактор с кипящим слоем 1030 через впускное отверстие 1036. Смешанный исходный материал, непрерывно циркулирующий вверх через реактор с кипящим слоем 1030, преимущественно поддерживает катализатор на носителе 1044 в разрыхленном или псевдооживленном состоянии в зоне разрыхленного катализатора 1042, сокращает до минимума образование каналов, регулирует скорости реакций и сохраняет на безопасном уровне тепло, которое высвобождается в экзотермических реакциях гидрирования.

Свежий катализатор на носителе 1044 вводится в реактор с кипящим слоем 1030, более конкретно, в зону разрыхленного катализатора 1042, через вводящую катализатор трубку 1058, которая проходит через верхнюю часть или нижнюю часть реактора с кипящим слоем 1030, непосредственно в зону разрыхленного катализатора 1042. Отработавший катализатор на носителе 1044 выводится из зоны разрыхленного катализатора 1042 через выводющую катализатор трубку 1060, которая проходит от нижнего конца зоны разрыхленного катализатора 1042 через распределительную решетчатую плиту 1046 и нижнюю часть реактора с кипящим слоем 1030. Следует понимать, что выводющая катализатор трубка 1060 не может различать полностью отработавший катализатор, частично отработавший, но активный катализатор, и свежий катализатор, и, таким образом, имеющий случайное распределение катализатор на носителе 1044 выводится из реактора с кипящим слоем 1030 как «отработавший» катализатор. Это производит эффект потери определенного

количества катализатора на носителе 1044. С другой стороны, если остаточный металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), схематически представленный как частицы катализатора 1024', существует в реакторе с кипящим слоем 1030, обеспечивается дополнительная активность каталитического гидрирования, включая зону разрыхленного катализатора 1042, а также нижнюю и верхнюю не содержащую катализатора на носителе зоны 1048, 1050. Рекомбинация свободных радикалов сокращает до минимума образование отложений и предшественников кокса, которые часто несут ответственность за потерю активности катализатора на носителе. Это может производить эффект сокращения количества катализатора на носителе 1044, который бы в противном случае потребовался, чтобы осуществлять желательные реакции гидропереработки. Это может также уменьшать степень, в которой требуется удалять и пополнять катализатор на носителе 1044.

После этого подвергнутый дополнительной гидропереработке исходный материал 1040, выходящий из реактора с кипящим слоем 1030, вводится в горячий сепаратор 1004. Горячий сепаратор 1004, который работает преимущественно при температуре, отличающейся не более чем приблизительно на 20°F (приблизительно на 11°C) от температуры гидропереработки в реакторе с кипящим слоем 1030, отделяет летучую фракцию 1005, которая выводится из верхней части горячего сепаратора 1004, от нелетучей фракции 1007, которая выводится из нижней части горячего сепаратора 1004. Нелетучая фракция 1007, как правило, содержит остаточный коллоидный или молекулярный катализатор, схематически проиллюстрированный как частицы катализатора 1024'', и остаточный газообразный водород, схематически проиллюстрированный как пузырьки 1022'', которые диспергированы в данной фракции.

В заключение, нелетучая фракция 1007 можно выходить из горячего сепаратора 1004 и перемещаться в один или несколько реакторов коксования, которые производят высококачественные жидкие углеводородные продукты и кокс.

Фиг. 11 схематически иллюстрирует систему гидропереработки 1100, которая включает суспензионнофазный реактор 1102, горячий сепаратор 1104 и реактор с неподвижным слоем 1160. Суспензионнофазный реактор 1102 производит переработанный исходный материал 1118 практически таким же образом, как суспензионнофазный реактор 902 в системе гидропереработки 900 (фиг. 9), и горячий сепаратор 1104 отделяет летучую фракцию 1105 от нелетучей фракции 1107 практически таким же образом, как горячий сепаратор 904 в системе гидропереработки 900. Переработанный исходный материал 1118 содержит остаточный коллоидный или молекулярный катализатор, схематически проиллюстрированный как частицы катализатора 1124', в горячем сепараторе 1104. Однако нелетучая фракция 1107 вводится в реактор с неподвижным слоем 1160 для дополнительной гидропереработки. Реактор с неподвижным слоем 1160 может предназначаться для того, чтобы осуществлять реакции гидрокрекинга и/или гидроочистки в зависимости от рабочей температуры и/или типа катализатора на твердом носителе, который используется в реакторе с неподвижным слоем 1160.

Более конкретно, реактор с неподвижным слоем 1160 включает впускное отверстие 1162 в верхней части, через которое поступают нелетучая фракция 1107 и дополнительный газообразный водород 1164, и выпускное отверстие 1166 в нижней части, через которое выводится подвергнутый гидропереработке исходный материал 1188. Реактор с неподвижным слоем 1160 дополнительно включает множество уложенных по вертикали и разделенных каталитических слоев 1170, содержащих катализатор, нанесенный на пористый носитель. Над каждым каталитическим слоем 1170 находится распределительная решетка 1172, которая способствует более равномерному распределению потока исходного материала вниз через каталитический слой 1170. Не содержащие катализатора на носителе зоны 1174 располагаются выше и ниже каждого каталитического слоя 1170. В такой степени, насколько остаточный коллоидный или молекулярный катализатор 1124' не удаляется предварительно защитным слоем, он остается диспергированным в объеме исходного материала в реакторе с

неподвижным слоем 1160, включая каталитический слой 1170 и не содержащие катализатора на носителе зоны 1174. Могут быть предусмотрены дополнительные отверстия 1176 в центральной и/или нижней частях реактора с неподвижным слоем 1160, через которые можно вводить охлаждающее масло и/или охлаждающий водород, чтобы поглощать тепло, которое производится в реакциях гидропереработки, регулировать скорости реакций и в результате этого способствовать образованию предшественников кокса и отложений и/или избыточного газа в реакторе с неподвижным слоем 1160.

Подвергнутый дополнительной гидропереработке исходный материал 1188 затем выводится из реактора с неподвижным слоем 1160, разделяется на летучие и нелетучие фракции, причем последние перемещаются в один или несколько реакторов коксования, которые производят высококачественные углеводородные продукты и кокс, которые разделяются системой коксования для хранения и последующей переработки.

III. Примеры

Следующие примеры описывают экспериментальные исследования, которые демонстрируют эффекты и преимущества гидрокрекинга нефтяных остатков после дистилляции при атмосферном давлении или в вакууме в реакторе гидрокрекинга, где используется металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), после чего осуществляется переработка получаемого в результате остатка в установке для коксования, по сравнению с традиционным процессом гидрокрекинга или традиционным процессом коксования.

Исходные тяжелые углеводороды, используемые в данных примерах, представляют собой следующие: смесь остатков после вакуумной дистилляции 75 мас.% нефти сорта Cold Lake и 25 мас.% нефти сорта Athabasca, остатки после дистилляции при атмосферном давлении нефти сорта Black Rock, остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Black Rock, остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Murphy, остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Ku и остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Arab Medium (аравийская средняя нефть).

В процессе реакции гидрокрекинга производятся дистилляты, газообразные углеводороды, сероводород и аммиак, а также переработанные остатки. Количество и качество этих продуктов изменяется в зависимости от исходного материала, объемной скорости, парциального давления водорода, температуры реакции и концентрации катализатора. Из переработанных остатков образуются дополнительные дистилляты после переработки в установке для коксования. Комбинированный процесс, включающий гидрокрекинг, в котором используется металлосульфидный катализатор (например, коллоидный или молекулярный катализатор), и последующее коксование подвергнутых гидрокрекингу остатков, производит дистилляты с выходом, значительно увеличенным по сравнению с переработкой этих исходных материалов в любом из процессов, осуществляемых независимо.

Было продемонстрировано, что степень превращения остатков, составляющая вплоть до 83 мас.%, может быть достигнута посредством гидрокрекинга остатки после вакуумной дистилляции с использованием коллоидного или молекулярного катализатора без коксования.

Без последующей переработки получаемые в результате остатки можно продавать как низкокачественное бункерное топливо. При переработке только в процессе коксования таких же исходных материалов ожидаемая степень превращения составляет от 72 до 85 мас.%. В каждом из 18 примеров, представленных ниже, суммарная степень превращения в комбинированном процессе является выше, чем в любом из отдельных процессов гидрокрекинга или коксования. Согласно оценкам, увеличение степени превращения составляет от 4,7 до 15,5 мас.%.

ПРИМЕРЫ 1-5

Примеры 1-5 представляют экспериментальные исследования процесса гидропереработки, осуществляемого согласно настоящему изобретению с использованием в качестве исходного материала смеси остатков после вакуумной дистилляции 75 мас.% нефти сорта Cold Lake и 25 мас.% нефти сорта Athabasca. Таблица 1 представляет свойства отдельных остатков после вакуумной

дистилляции, а также их смеси в соотношении 75/25, которая была использована для данного экспериментального исследования.

Таблица 1

	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Cold Lake	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Athabasca	Смесь исходных материалов для примеров 1-5 (75 мас.% остатков Cold Lake/ 25 мас.% остатков Athabasca)
Плотность в градусах API	1	1.7	
C (мас.%)	82.9	82.12	82.71
H (мас.%)	9.77	9.64	9.74
S (мас.%)	5.72	6.51	5.92
N (мас.%)	0.8	0.82	0.81
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	22.5	23.1	22.65
Начальная температура кипения (истинная температура кипения при дистилляции) (°F)	756.5	657.8	657.8
Содержание остатков после дистилляции при 975°F (524°C) (мас.%)	86.44	87.08	86.6

Результаты для предшествующих коксованию реакций гидрокрекинга основаны на экспериментальном реакторе гидрокрекинга, изготовленном согласно настоящему изобретению, в то время как результаты для реакций коксования основаны на гипотетической системе для коксования. Экспериментальную систему реакторов гидрокрекинга составляют реакторы двух ступеней, у каждого из которых внутренний объем составляет 2910 см³. На каждой ступени осуществляли противоточное смешивание с использованием внешней циркуляционной системы, которая непрерывно выводила содержащуюся в реакторе жидкость из верхней части реактора и возвращала ее в нижнюю часть реактора. Реакторы работали как пузырьковые колоночные реакторы без использования катализатора на твердом носителе. В качестве предшественника катализатора использовали 2-этилгексаноат молибдена, с которым сначала смешивали разбавитель (вакуумный газойль), чтобы получить смесь разбавленного предшественника катализатора. Ее затем смешивали с остатками после вакуумной дистилляции, составляющими описанную выше смесь исходных материалов. Количества устанавливали таким образом, что смесь разбавленного предшественника катализатора составляла 1 мас.%

всей смеси исходных материалов, и содержание предшественника катализатора составляла 150 частей на миллион (в пересчете на Mo) по отношению к суммарной массе смеси исходных материалов. Эту предварительно изготовленную смесь исходных материалов затем загружали с регулярными интервалами в питающий резервуар, из которого его непрерывно перекачивали в двухступенчатую систему реакторов.

Для каждого из примеров 1-5 определяемые технические характеристики выбирали для конкретного 24-часового периода, который представляет собой дни 2-4 работы в соответствующих условиях, и тем самым обеспечивали, что результаты отражали работу определенного устройства. Для этих примеров реакторы обеих ступеней поддерживали при одинаковой температуре, которая была различной в данных примерах, как представлено в таблице 2. Другие технологические условия поддерживали на постоянном уровне в данных примерах. Часовая объемная скорость жидкости составляла 0,37 объема свежего исходного материала на объем реактора в час, манометрическое давление составляло 2200 фунтов на квадратный дюйм (15,17 МПа), и скорость потока водорода составляла 4800 стандартных кубических футов (135,9 м³) на баррель (0,159 м³) свежего исходного материала. Для каждого примера жидкие продукты, полученные из реактора в течение определенного рабочего дня, подвергали дистилляции, используя устройство для измерения истинной температуры кипения, чтобы определить выходы и свойства фракций продуктов. Эти результаты представлены в таблице 2. Следует обратить особое внимание на свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975°F (524°C), которые представляют собой основным данные для прогнозирования технических характеристик гипотетической расположенной ниже по потоку стадии коксования, как обсуждается ниже.

Таблица 2

Пример 1 Пример 2 Пример 3 Пример 4 Пример 5

Экспериментальные данные

Период работы (суточный поток)	4	7	10	15	17
Температура, F	814	793	793	784	771
Температура, C	435	423	423	418	410

**Свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975° F (524° C),
полученной при определении истинной температуры кипения**

Плотность в градусах API	-12	-10.2	-10.4	-7.2	-4.7
C (мас.%)	87	85.95	85.75	85.92	84.85
H (мас.%)	6.42	7.61	7.77	7.79	8.48
S (мас.%)	3.52	3.8	3.84	3.9	4.26
N (мас.%)	2.18	1.84	1.69	1.52	1.54
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	62.5	51.4	55.3	49	43.1

Технические характеристики процесса гидрокрекинга

Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель)	939	1233	1371	1148	930
Степень превращения фракции остатков после дистилляции при 975° F (524° C) (беззольная часть) (мас.%)	72.46	76.51	79.66	72.95	62.51
Степень превращения асфальтенов (HI-TI) (мас.%)	72.91	78.89	80.15	75.34	69.76
Степень превращения микроуглеродистого остатка (MCR) (беззольная часть) (мас.%)	37.3	54.94	57.01	47.23	40.04
Выход C1-C3 (мас.%)	4.54	5.04	5.3	4.57	3.37
Выход C4-C7 (мас.%)	1.79	2.21	2.34	1.79	2.9
Выход C4-975° F (мас.%)	68.35	71.76	74.26	69.28	61.6
Выход остатков после дистилляции при 975° F (524° C) (мас.%)	23.85	20.33	17.61	23.42	32.46

Чтобы прогнозировать технические характеристики расположенного ниже по потоку реактора коксования, в котором перерабатывается фракция остатков после вакуумной дистилляции в каждом из примеров, была использована опубликованная корреляция. Она представлена в книге «Химическая технология высокомолекулярных нефтепродуктов» (автор L. A. Wiehe, издательство CRC Press, первое издание, 2008 г.). Теоретическое (ожидаемое) количество кокса, получаемое в операции коксования, можно вычислять, используя следующее уравнение, приведенное на с. 351 данной книги:

$$A(100) = 11,28(L) + 3,8(100 - L),$$

где A представляет собой содержание водорода в исходном материале, поступающем в установку для коксования; 11,28 представляет собой содержание водорода в жидкости, получаемой

на установке для коксования; 3,8 представляет собой содержание водорода в изготавливаемом коксе; и L представляет собой массовую процентную долю исходного материала, который поступает в установку для коксования и превращается в жидкость в этой установке для коксования.

Кроме того, на с. 390 вышеупомянутой книги представлена таблица ожидаемого выхода жидкости для разнообразных технологий повышения качества остатков после дистилляции. Три технологии, используемые в промышленных установках для коксования, обеспечивают выход жидкости, составляющий от 59 до 61%, а четвертая технология коксования продемонстрировала выход жидкости, составляющий 66%. На основании этих данных составляющий 65% выход установки для коксования был использован для вычисления выхода жидкости для примеров настоящего изобретения.

На этой основе технические характеристики комбинированного процесса гидрокрекинга и коксования согласно настоящему изобретению можно сравнивать с техническими характеристиками отдельных процессов. Это сравнение представлено в таблице 3. Степени превращения представляют собой массовые процентные доли углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F), и которые превращаются в углеводороды, имеющие температуру кипения ниже 524°C (975°F). Для каждого примера представлены степени превращения, характеризующие каждый отдельный процесс (гидрокрекинг и коксование), а также комбинированный процесс согласно настоящему изобретению. Столбец, обозначенный буквой Δ, представляет абсолютное процентное повышение степени превращения процесса согласно настоящему изобретению по сравнению с большей степенью превращения для двух отдельных процессов. Следует отметить, что комбинированный процесс повышает степень превращения приблизительно на 5-12% по сравнению с наиболее высокой степенью превращения, которую обеспечивает любой из отдельно осуществляемых традиционных процессов термического коксования или гидрокрекинга.

Таблица 3

Пример	Степень превращения (мас.%)				Сокращение образования кокса (%)	Выход дистиллята C4+ (мас.%)			
	Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ		Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ
1	72.46	79.38	84.50	5.13	24.86	68.35	65.00	83.85	15.50
2	76.51	79.38	90.02	10.64	51.62	71.76	65.00	84.98	13.22
3	79.66	79.38	91.73	12.08	59.92	74.26	65.00	85.71	11.45
4	72.95	79.38	89.07	9.69	47.01	69.28	65.00	84.50	15.22
5	62.51	79.38	87.85	8.47	41.07	61.60	65.00	82.70	17.70

Аналогичным образом, выходы углеводородных дистиллятов C4+, у которых температура кипения составляет менее чем 524°C (975°F), представлены в таблице 3 для обоих отдельных процессов и комбинированного процесса согласно настоящему изобретению. В примерах 1–5, комбинированный процесс повышает абсолютный процентный выход дистиллята C4+ на 11,45–17,7% по сравнению с наиболее высоким выходом дистиллята C4+, который обеспечивается данными процессами в отдельности. Помимо степени превращения и выхода дистиллята C4+, комбинированный процесс гидрокрекинга и термического крекинга значительно сокращает коксообразование, снижая его на 24,86–59,92%.

ПРИМЕРЫ 6–9

Исследования в примерах 6–9 осуществляли способом, аналогичным вышеупомянутым примерам, причем исследования гидрокрекинга осуществляли в экспериментальном реакторе в режиме непрерывного потока, а технические характеристики коксования прогнозировали, с использованием способов, описанных в цитируемой литературе. В этих примерах исследовали несколько различных композиций исходных материалов. В примере 6 исследовали остатки после дистилляции при атмосферном давлении нефти сорта Black Rock. В примерах 7 и 8 исследовали остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Black Rock. В примере 9 исследовали остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Murphy. Свойства каждого из этих исходных материалов кратко представлены в таблице 4.

Таблица 4

	Остатки после дистилляции при атмосферном давлении нефти сорта Black Rock	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Black Rock	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Murphy
Примеры	6	7 и 8	9
Плотность в градусах API	6.7	1.4	0.6
C (мас.%)	81.27	80.32	80.44
H (мас.%)	10.12	9.26	9.35
S (мас.%)	7.29	8.8	8.6
N (мас.%)	0.64	0.87	0.81
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	13.87	26.55	24.21
Начальная температура кипения (истинная температура кипения при дистилляции) (°F)	412	n/a	n/a
Содержание остатков после дистилляции при 975°F (524°C) (мас.%)	59.24	95.26	91.05

Условия исследования в примерах 6–9 отличались в нескольких отношениях от условий в описанных выше примерах. Установку для исследования гидрокрекинга составлял реактор одной ступени, имеющий внутренний объем 2910 см³. Помимо изменений температуры при сравнении отдельных примеров изменялись также давление, часовая объемная скорость жидкости, скорость потока водорода и концентрация катализатора; эти условия представлены в таблице 5. Таблица 5 также представляет технические характеристики гидрокрекинга в каждом из данных примеров.

Таблица 5

	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9
Условия исследований				
Период работы (суточный поток)	9	18	24	28
Температура (°F)	806	833	819	818
Температура (°C)	430	445	437	437
Манометрическое давление (фунтов на квадратный дюйм)	2000	2400	2400	2400
Часовая объемная скорость жидкости (объем свежего исходного материала на объем реактора в час)	0.8	0.39	0.39	0.39
Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель свежего исходного материала)	3999	5697	5098	5142
Массовая концентрация катализатора в пересчете на Mo (частей на миллион)	65	250	175	225
Свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975 F (524 C), полученной при определении истинной температуры кипения				
Плотность в градусах API	-11.6	-9.3	-6.8	-9
C (мас.%)	83.91	84.54	84.37	84.68
H (мас.%)	7.67	7.54	7.91	7.69
S (мас.%)	5.73	4.67	5.14	4.51
N (мас.%)	1.32	1.62	1.38	1.47
Микроглеродистый остаток (мас.%)	39.09	54.09	48.52	45.24
Технические характеристики процесса гидрокрекинга				
Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель)	667	1973	1453	1718
Степень превращения фракции остатков после дистилляции при 975 °F (524 °C) (беззольная часть) (мас.%)	61.53	82.77	73.28	79.75
Степень превращения асфальтенов (HI-TI) (мас.%)	58.47	78.3	69.36	78.56
Степень превращения микроглеродистого остатка (MCR) (беззольная часть) (мас.%)	36.89	62.88	52.58	65.04
Выходы в пересчете на не содержащий влаги беззольный свежий исходный материал				
Выход C1-C3 (мас.%)	3.04	7.2	5.7	7.02
Выход C4-C7 (мас.%)	1.6	3.5	2.96	2.93
Выход C4-975°F (мас.%)	71	71.43	64.22	69.38
Выход остатков после дистилляции при 975 °F (524 °C) (мас.%)	22.28	16.01	24.82	18.36

Аналогично предшествующим примерам, технические характеристики расположенного ниже по потоку реактора коксования прогнозировали для примеров 6–9 на основании результатов исследований гидрокрекинга, приведенных в таблице 5, и полученной из литературы корреляции для коксования. Таблица 6 представляет результаты сравнения превращения остатков после вакуумной дистилляции при 524°C (975°F), которые показали отдельные процессы (гидрокрекинг и коксование) и комбинированный процесс согласно настоящему изобретению.

Комбинированный процесс повышает абсолютную процентную степень превращения на 4,76–15,54% по сравнению с наиболее высокой степенью превращения, которая обеспечивается данными процессами в отдельности.

Таблица 6

Пример	Степень превращения (мас.%)				Сокращение образования кокса (%)	Выход дистиллята C4+ (мас.%)			
	Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ		Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ
6	61.53	84.49	89.25	4.76	30.67	72.60	65.00	87.08	14.48
7	82.77	72.99	92.00	9.23	70.36	74.92	65.00	85.33	10.41
8	73.28	72.99	88.82	15.54	58.59	67.18	65.00	83.31	16.14
9	79.75	74.20	91.19	11.44	65.84	72.32	65.00	84.25	11.94

Аналогичным образом, сравнивается выход дистиллята C4+ для отдельных процессов и комбинированного процесса согласно настоящему изобретению. Комбинированный процесс повышает абсолютный процентный выход дистиллята C4+ на 10,41–16,14% по сравнению с наиболее высоким выходом дистиллята C4+, который обеспечивается данными процессами в отдельности. Помимо получаемых степеней превращения и выходов C4+, комбинированный процесс гидрокрекинга и термического крекинга значительно сокращает коксообразование, причем данное сокращение коксообразования составляет от 30,67 до 70,36%.

ПРИМЕРЫ 10–13

Исследования в примерах 10–13 осуществляли способом, аналогичным предшествующим примерам. В данном случае во всех примерах использовали остатки после вакуумной дистилляции при 850°F (454°C) нефти сорта Ku, свойства которых представлены в таблице 7.

Таблица 7

	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Ки
Примеры	10 to 13
Плотность в градусах API	3
C (мас.%)	82.31
H (мас.%)	9.64
S (мас.%)	6.11
N (мас.%)	1.02
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	25.41
Начальная температура кипения (дистилляция по стандарту ASTM D-1160) (°F)	694
Содержание остатков после дистилляции по стандарту ASTM D-1160) (мас.%)	82.23

В примерах 10–13 экспериментальный реактор гидрокрекинга представлял собой одноступенчатый реактор, имеющий внутренний объем 2910 см³. Большинство технологических условий в данных примерах поддерживали на постоянных уровнях, причем температура реактора составляла 815°F (435°C), манометрическое давление составляло 2500 фунтов на квадратный дюйм (17,24 МПа), расход водорода составлял 5600 стандартных кубических футов (158,6 м³) на баррель (0,159 м³) свежего исходного материала, и часовая объемная скорость жидкости составляла 0,35 объема свежего исходного материала на объем реактора в час. Единственное различие между этими примерами представляла собой массовая концентрация катализатора, которая составляла (в пересчете на Mo) от 51 до 508 частей на миллион, как представлено в таблице 8.

Таблица 8

Пример 10 Пример11 Пример 12 Пример 13

Условия исследований

Период работы (суточный поток)	4	9	13	16
Массовая концентрация катализатора в пересчете на Mo (частей на миллион)	153	153	508	51

Свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975 F (524 C), полученной при определении истинной температуры кипения

Плотность в градусах API	-8.1	-8.1	-8.5	-9.1
C (мас.%)	84.68	84.94	84.65	84.84
H (мас.%)	7.81	7.68	7.85	7.66
S (мас.%)	4.55	4.81	4.25	4.46
N (мас.%)	1.36	1.44	1.46	1.32
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	50.95	53.79	53.58	51.98

Технические характеристики процесса гидрокрекинга

Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель)	1685	1656	1605	1632
Степень превращения фракции остатков после дистилляции при 975°F (524°C) (беззольная часть) (мас.%)	75.3	74.55	75.16	74.86
Степень превращения асфальтенов (HI-TI) (мас.%)	76.03	74.89	78.85	72.05
Степень превращения микроуглеродистого остатка (MCR) (беззольная часть) (мас.%)	53.89	53.65	53.72	53.67
Выходы в пересчете на не содержащий влаги беззольный свежий исходный материал				

C1-C3 (мас.%)	7.33	7.26	6.86	7.21
C4-350 °F (мас.%)	16.48	16.67	16.72	17.28
350-650 °F (мас.%)	26.12	26.44	26.7	26.57
650-975 °F (мас.%)	26.65	25.58	26.06	24.94
Выход остатков после дистилляции при 975°F (524°C) (мас.%)	20.3	20.92	20.42	20.66

Таблица 8 также представляет технические характеристики для процесса гидрокрекинга, в том числе свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975°F (524°C), степень превращения технологических остатков и выходы фракций продуктов. Как и в случае предшествующих примеров, технические характеристики осуществляемого ниже по потоку процесса коксования затем прогнозировали с использованием корреляции, полученной из вышеупомянутой цитируемой литературы, что позволило сравнивать технические характеристики, которые показали отдельные процессы (гидрокрекинг и коксование) и комбинированный процесс согласно настоящему изобретению. Результаты представлены в таблице 9. Для превращения остатков после вакуумной дистилляции комбинированный процесс увеличивал

степень превращения на 11,85–15,54% по сравнению с наиболее высокой степенью превращения, которая обеспечивается данными процессами в отдельности.

Таблица 9

Пример	Степень превращения (мас.%)				Сокращение образования кокса (%)	Выход дистиллята C4+ (мас.%)			
	Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ		Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ
10	75.30	78.07	90.58	12.51	57.04	69.25	65.00	82.44	13.20
11	74.55	78.07	89.93	11.85	54.07	68.70	65.00	82.30	13.60
12	75.16	78.07	90.64	12.56	57.3	69.48	65.00	82.75	13.27
13	74.86	78.07	90.00	11.93	54.39	68.79	65.00	82.23	13.43

Аналогичным образом, выход дистиллята C4+ представлен в сравнении для отдельных процессов и комбинированного процесса согласно настоящему изобретению. Комбинированный процесс повышает процентный выход дистиллята C4+ на 13,27–13,60% по сравнению с наиболее высоким выходом, который обеспечивается данными процессами в отдельности. Помимо полученных степеней превращения и выходов дистиллята C4+, комбинированный процесс гидрокрекинга и термического крекинга значительно сокращает коксообразование, причем данное сокращение коксообразования составляет от 54,07 до 57,3%.

ПРИМЕРЫ 14–18

Исследования в примерах 14–18 осуществляли способом, аналогичным предшествующим примерам. В данном случае исходный материал представлял собой остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Arab Medium (аравийская средняя), свойства которых представлены в таблице 10.

Таблица 10

	Остатки после вакуумной дистилляции нефти сорта Arab Medium (арабийская средняя)
Примеры	14 - 18
Плотность в градусах API	6.48
C (мас.%)	83.1
H (мас.%)	10.04
S (мас.%)	5.07
N (мас.%)	0.67
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	17.21
Начальная температура кипения (дистилляция по стандарту ASTM D-1160) (°F)	522
Содержание остатков после дистилляции при 1000°F (538°C) стандарту ASTM D-1160) (мас.%)	92.65

В примерах 14-18 экспериментальная установка гидрокрекинга состояла из реакторов двух ступеней, причем внутренний объем каждого из них составлял 2910 см³. В данных примерах температура реактора составляла 803°F (428°C), и давление манометрическое составляло 2250 фунтов на квадратный дюйм (15,51 МПа). Другие условия изменялись, как представлено в таблице 11.

Таблица 11

Пример 14 Пример 15 Пример16 Пример17 Пример18

Условия исследований

Период работы (суточный поток)	4	10	14	27	32
Часовая объемная скорость жидкости (объем свежего исходного материала на объем реактора в час)	0.39	0.29	0.22	0.29	0.29
Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель свежего исходного материала)	4511	4513	4704	4515	4505
Массовая концентрация катализатора в пересчете на Mo (частей на миллион)	149	149	149	298	50

Свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 975 F (524 C), полученной при определении истинной температуры кипения

Плотность в градусах API	-2.2	-6.3	-7.7	-3.9	-5.6
C (мас.%)	84.52	85.3	85.04	85.98	85
H (мас.%)	8.72	8.3	7.83	8.54	8.24
S (мас.%)	4.32	4.25	3.99	3.85	4.49
N (мас.%)	1.41	1.58	1.63	1.3	1.62
Микроуглеродистый остаток (мас.%)	41.53	47.46	42.04	45.33	42.46

Технические характеристики процесса гидрокрекинга

Расход водорода (стандартных кубических футов на баррель)	838	1021	1386	1249	1149
Степень превращения фракции остатков после дистилляции при 1000°F (538 °C) (беззольная часть) (мас.%)	63.13	73.4	80.74	73.44	73.68
Степень превращения асфальтенов (HI-TI) (мас.%)	37.8	49.14	56.66	55.65	42.84
Степень превращения микроуглеродистого остатка (MCR) (беззольная часть) (мас.%)	15.84	29.28	38.1	29.07	30.76
Выходы в пересчете на не содержащий влаги беззольный свежий исходный материал					
C1-C3 (мас.%) ff	3.47	5	6.35	5.04	5.17
C4-650°F (мас.%) ff	31.29	39.68	48.31	40.01	41.93
650-1000°F (мас.%) ff	28.72	27.78	24.76	27.7	25.97
Выход остатков после дистилляции при 1000 F (538 C) (мас.%)	34.33	24.77	17.93	24.73	24.51

Таблица 11 также представляет технические характеристики процесса гидрокрекинга, в том числе свойства фракции остатков после вакуумной дистилляции при 1000°F (538°C), степень превращения технологических остатков и выходы фракций продуктов. Как и в случае предшествующих примеров, технические характеристики осуществляемого ниже по потоку процесса коксования затем прогнозировали с использованием корреляции, полученной из вышеупомянутой цитируемой литературы, что позволило сравнивать технические характеристики, которые показали отдельные процессы (гидрокрекинг и коксование) и комбинированный процесс согласно настоящему изобретению. Результаты представлены в таблице 12. Для превращения остатков

после вакуумной дистилляции комбинированный процесс увеличивал степень превращения на 4,83–8,31% по сравнению с наиболее высокой степенью превращения, которая обеспечивается данными процессами в отдельности.

Таблица 12

Пример	Степень превращения (мас.%)				Сокращение образования кокса (%)	Выход дистиллята C4+ (мас.%)			
	Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ		Гидрокрекинг	Коксование	Комбинированный процесс	Δ
14	63.13	83.42	88.25	4.83	29.12	60.01	65.00	82.33	17.33
15	73.40	83.42	90.13	6.71	40.47	67.46	65.00	83.56	16.10
16	80.74	83.42	91.73	8.31	50.1	73.07	65.00	84.73	11.66
17	73.44	83.42	90.94	7.52	45.35	67.71	65.00	83.78	16.08
18	73.68	83.42	90.04	6.62	39.91	67.90	65.00	83.83	15.93

Аналогичным образом, выход дистиллята C4+ представлен в сравнении для отдельных процессов и комбинированного процесса согласно настоящему изобретению. Комбинированный процесс повышает процентный выход дистиллята C4+ на 11,66–17,33% по сравнению с наиболее высоким выходом, который обеспечивается данными процессами в отдельности. Помимо полученных степеней превращения и выходов дистиллята C4+, комбинированный процесс гидрокрекинга и термического крекинга значительно сокращает коксообразование, причем данное сокращение коксообразования составляет от 29,12 до 45,35%.

Настоящее изобретение можно осуществлять и в других конкретных формах без отклонения от его идеи или основных характеристик. Описанные варианты осуществления следует рассматривать во всех отношениях исключительно в качестве иллюстраций, но не ограничений. Таким образом, объем настоящего изобретения представляет прилагаемая формула изобретения, а не приведенное выше описание. Все изменения, которые соответствуют значению и серии эквивалентов формулы настоящего изобретения, должны включаться в его объем.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидропереработки исходных тяжелых углеводородов, увеличивающий выход высококачественных жидких углеводородных продуктов и уменьшающий коксообразование, причем данный способ составляют:

подготовка исходных тяжелых углеводородов, содержащих в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C (650°F), в том числе асфальтены или другие образующие кокс предшественники, и активные частицы металлосульфидного катализатора, полученные на месте использования и диспергированные в объеме исходных тяжелых углеводородов;

введение исходных тяжелых углеводородов и водорода в предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга;

нагревание или выдерживание исходных тяжелых углеводородов при температуре гидрокрекинга для образования углеводородных свободных радикалов из исходных тяжелых углеводородов, причем частицы металлосульфидного катализатора катализируют повышающие качество реакции между водородом и углеводородными свободными радикалами, производя материал повышенного качества, причем в данных повышающих качество реакциях уменьшается количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, увеличивается соотношение водорода и углерода в материале повышенного качества, и уменьшается температура кипения углеводородов в материале повышенного качества по сравнению с исходными тяжелыми углеводородами;

перемещение материала повышенного качества вместе с остаточными частицами металлосульфидного катализатора и водородом в сепаратор для отделения газообразных и летучих фракций от жидкой углеводородной фракции;

введение, по меньшей мере, части жидкой углеводородной фракции в один или несколько реакторов коксования и осуществление термического крекинга жидкой углеводородной фракции для получения высококачественных углеводородных продуктов и кокса; и

отделение кокса от высококачественных углеводородных продуктов.

2. Способ по пункту 1, в котором сепаратор представляет собой горячий сепаратор.

3. Способ по пункту 1, в котором сепаратор представляет собой дистилляционную колонну.

4. Способ по пункту 1, в котором сепаратор включает горячий сепаратор и дистилляционную колонну.

5. Способ по пункту 1, в котором часть жидкой углеводородной фракции, вводимая в реактор коксования представляет собой отбензиненную в вакууме нефть.

6. Способ по пункту 1, в котором предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга представляет собой, по меньшей мере, один из таких реакторов, как суспензионнофазный реактор, реактор с кипящим слоем или реактор с неподвижным слоем.

7. Способ по пункту 1, в котором предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга представляет собой суспензионнофазный реактор, включающий (i) впускное отверстие в нижней части суспензионнофазного реактора, в которое вводятся исходные тяжелые углеводороды и водород, и (ii) выпускное отверстие в верхней части суспензионнофазного реактора, из которого выводятся материал повышенного качества, коллоидный или молекулярный катализатор и водород.

8. Способ по пункту 7, в котором суспензионнофазный реактор дополнительно включает рециркуляционный канал, рециркуляционный насос и распределительную решетчатую плиту.

9. Способ по пункту 1, в котором один или несколько реакторов коксования представляют собой один или несколько реакторов замедленного коксования, реакторов коксования в текучей среде или реакторов Flexicoking®.

10. Способ по пункту 1, в котором исходные тяжелые углеводороды представляют собой, по меньшей мере, один из следующих материалов: тяжелая сырая нефть, битум из нефтеносного песка, кубовые продукты дистилляции при атмосферном давлении, кубовые продукты вакуумной дистилляции, остатки после дистилляции, кубовые продукты легкого крекинга,

каменноугольная смола, тяжелые углеводороды из нефтеносных сланцев или продукты ожигения угля.

11. Способ по пункту 1, в котором исходные тяжелые углеводороды содержат, по меньшей мере, приблизительно 10 мас.% асфальтенов или других образующих кокс предшественников.

12. Способ по пункту 1, в котором повышающие качество реакции сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, по меньшей мере, на 20 мас.%.

13. Способ по пункту 1, в котором повышающие качество реакции сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, по меньшей мере, на 40 мас.%.

14. Способ по пункту 1, в котором повышающие качество реакции сокращают количество асфальтенов или других образующих кокс предшественников, по меньшей мере, на 60 мас.%.

15. Способ по пункту 1, в котором перерабатывается, по меньшей мере, 60 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F).

16. Способ по пункту 1, в котором перерабатывается, по меньшей мере, 70 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F).

17. Способ по пункту 1, в котором перерабатывается, по меньшей мере, 80 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F).

18. Способ по пункту 1, в котором перерабатывается, по меньшей мере, 85 мас.% углеводородов, у которых температура кипения составляет, по меньшей мере, 524°C (975°F).

19. Способ по пункту 1, который производит, по меньшей мере, 80 мас.% углеводородов C₄+, у которых температура кипения составляет менее чем приблизительно 524°C (975°F).

20. Способ по пункту 1, который сокращает коксообразование, по меньшей мере, на 25 мас.% по сравнению с коксованием при отсутствии гидрокрекинга, катализируемого частицами металлосульфидного катализатора.

21. Способ по пункту 1, в котором образование частиц металлосульфидного катализатора в исходных тяжелых

углеводородах составляют:

смешивание углеводородного масла в качестве растворителя и растворимого в масле предшественника катализатора при температуре ниже температуры начала разложения значительной части предшественника катализатора и образование разбавленной смеси предшественника;

смешивание разбавленной смеси предшественника с исходными тяжелыми углеводородами, при котором образуется кондиционированный исходный материал, образующий частицы металлосульфидного катализатора при разложении предшественника катализатора, и осуществляется реакция высвобождающегося из него металла с серой, высвобождающейся из исходного материала;

и

нагревание кондиционированного исходного материала, при котором разлагается предшественник катализатора, и осуществляется реакция металла, высвобождающегося из разложившегося предшественника катализатора, с серой, высвобождающейся из исходных тяжелых углеводородов, таким образом, что образуются частицы металлосульфидного катализатора.

22. Способ по пункту 21, в котором углеводородное масло в качестве растворителя представляет собой, по меньшей мере, один из следующих материалов: вакуумный газойль, декантированный газойль, рецикловый газойль или легкий газойль.

23. Способ по пункту 21, в котором предшественник катализатора содержит, по меньшей мере, один переходный металл и, по меньшей мере, один органический фрагмент, представляющий собой или имеющий в качестве основы одно из следующих веществ: 3-циклопентилпропионовая кислота, циклогексанмасляная кислота, бифенил-2-карбоновая кислота, 4-гептилбензойная кислота, 5-фенилвалериановая кислота, гераниевая кислота, 10-ундеценная кислота, додекановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, нафтенная кислота, пентакарбонил или гексакарбонил.

24. Способ по пункту 23, в котором, по меньшей мере, один переходный металл представляет собой один или несколько таких

металлов, как Mo, Ni, Co, W, V или Fe.

25. Способ по пункту 21, в котором предшественник катализатора представляет собой, по меньшей мере, одно из следующих соединений: 3-циклопентилпропионат молибдена, циклогексанбутаноат молибдена, бифенил-2-карбосилат молибдена, 4-гептилбензоат молибдена, 5-фенилпентаноат молибдена, геранат молибдена, 10-ундеценоат молибдена, додеканоат молибдена, 2-этилгексаноат молибдена, нафтенат молибдена, гексакарбонилмолибден, каприлат ванадия, нафтенат ванадия или пентакарбонилжелезо.

26. Способ по пункту 21, в котором соотношение соединения предшественника катализатора и углеводородного масла в качестве растворителя находится в интервале от приблизительно 1:100 до приблизительно 1:5.

27. Способ по пункту 21, в котором углеводородное масло в качестве растворителя и соединение предшественника катализатора смешиваются при температуре в интервале от приблизительно 25°C до приблизительно 250°C, разбавленная смесь предшественника и исходные тяжелые углеводороды смешиваются при температуре в интервале от приблизительно 25°C до приблизительно 350°C, и кондиционированный исходный материал нагревается до температуры в интервале от приблизительно 275°C до приблизительно 375°C.

28. Способ по пункту 21, в котором углеводородное масло в качестве растворителя и соединение предшественника катализатора смешиваются при температуре в интервале от приблизительно 75°C до приблизительно 150°C, разбавленная смесь предшественника и исходные тяжелые углеводороды смешиваются при температуре в интервале от приблизительно 75°C до приблизительно 250°C, и кондиционированный исходный материал нагревается до температура в интервале от приблизительно 310°C до приблизительно 360°C.

29. Способ по пункту 21, в котором углеводородное масло в качестве растворителя и соединение предшественника катализатора смешиваются в течение периода времени в интервале от приблизительно одной секунды до приблизительно 20 минут, и разбавленная смесь предшественника и исходные тяжелые

углеводороды смешиваются в течение периода времени в интервале от приблизительно одной секунды до приблизительно 20 минут.

30. Способ по пункту 21, в котором углеводородное масло в качестве растворителя и соединение предшественника катализатора смешиваются в течение периода времени в интервале от приблизительно 20 секунд до приблизительно 3 минут, и разбавленная смесь предшественника и исходные тяжелые углеводороды смешиваются в течение периода времени в интервале от приблизительно 20 секунд до приблизительно 5 минут.

31. Система гидропереработки, в которой подвергаются гидропереработке исходные тяжелые углеводороды, и образуются кокс и высококачественные углеводородные продукты, включающая:

исходные тяжелые углеводороды, содержащие в значительном количестве углеводороды, у которых температура кипения составляет более чем приблизительно 343°C , и металлосульфидный катализатор, такой как коллоидный или молекулярный катализатор, диспергированный в объеме исходного материала;

предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, который нагревает или выдерживает исходные тяжелые углеводороды при температуре гидрокрекинга вместе с водородом, чтобы превращать, по меньшей мере, часть высококипящих углеводородов в составе исходных тяжелых углеводородов в низкокипящие углеводороды и в результате этого производить материал повышенного качества, причем данный предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга включает (i) впускное отверстие в нижней части реактора, в который вводятся исходные тяжелые углеводороды и водород, и (ii) выпускное отверстие в верхней части реактора, из которого выводятся материал повышенного качества, коллоидный или молекулярный катализатор и водород;

сепаратор, который отделяет газообразные и летучие фракции от жидкой углеводородной фракции в материале повышенного качества, причем данный сепаратор включает (i) впуск, через который материал повышенного качества вводится в сепаратор, (ii) первый выпуск, через который выводятся газообразные и летучие фракции, и (iii) второй выпуск, через который выводится

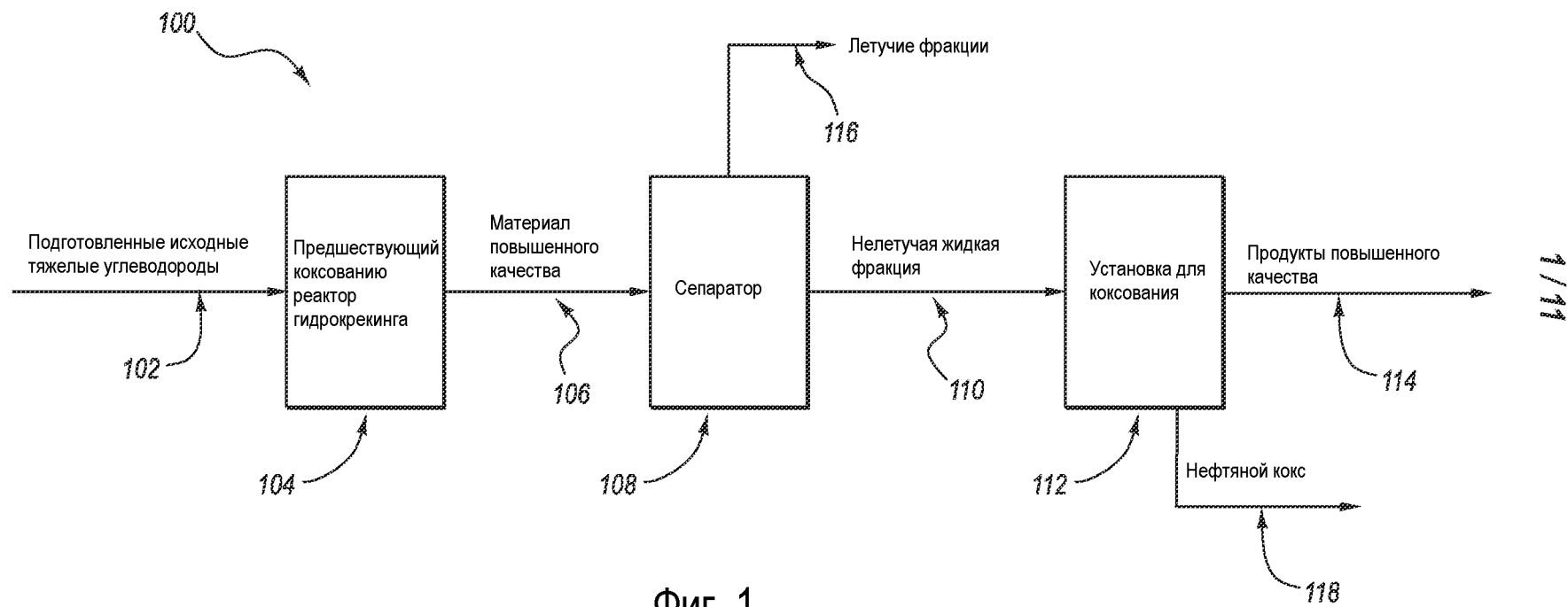
жидкая углеводородная фракция; и

один или несколько реакторов коксования, предназначенных, чтобы принимать и перерабатывать жидкую углеводородную фракцию, причем один или несколько данных реакторов коксования представляют собой один или несколько таких реакторов, как реакторы замедленного коксования, реакторы коксования в текучей среде или реакторы Flexicoking®.

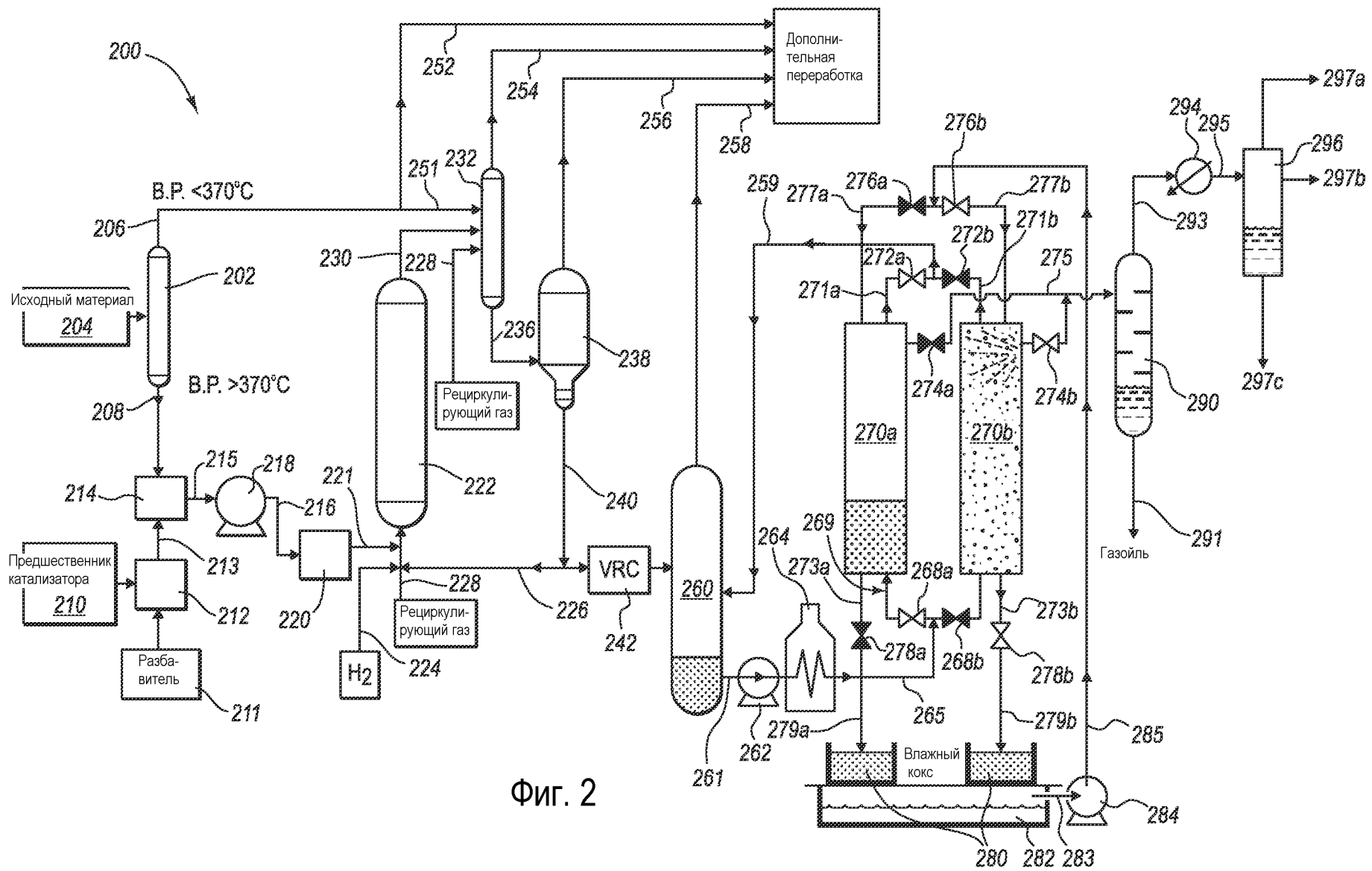
32. Система гидропереработки по пункту 31, дополнительно включающая второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, расположенный ниже по потоку относительно предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга, причем второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга дополнительно повышает качество материала повышенного качества, образуя материал дополнительно повышенного качества, предназначенный для введения в сепаратор, и второй реактор гидрокрекинга представляет собой, по меньшей мере, один реактор, такой как суспензионнофазный реактор, реактор с кипящим слоем или реактор с неподвижным слоем.

33. Система гидропереработки по пункту 31, дополнительно включающая второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга, расположенный ниже по потоку относительно сепаратора, и второй сепаратор, расположенный ниже по потоку относительно второго предшествующего коксованию реактора гидрокрекинга, причем второй предшествующий коксованию реактор гидрокрекинга повышает качество жидкой углеводородной фракции из сепаратора, образуя материал дополнительно повышенного качества, предназначенный для введения во второй сепаратор, который отделяет газообразные и летучие фракции от жидкой углеводородной фракции в материале дополнительно повышенного качества.

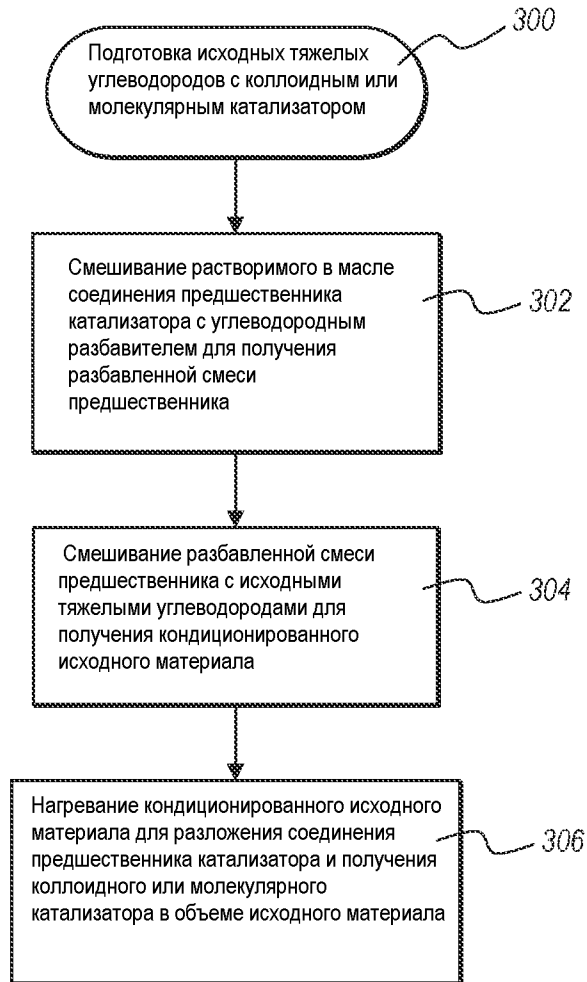
По доверенности



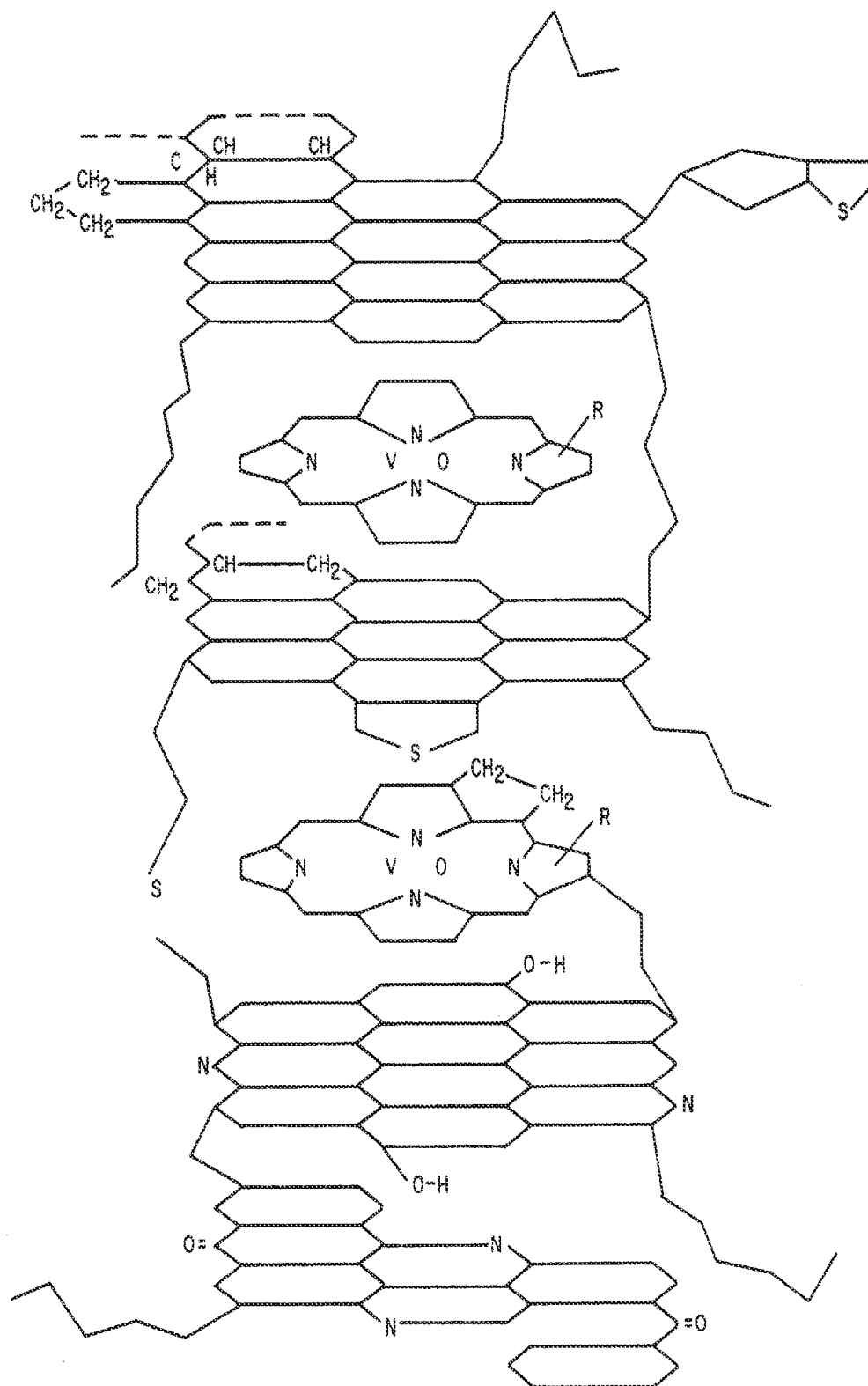
Фиг. 1



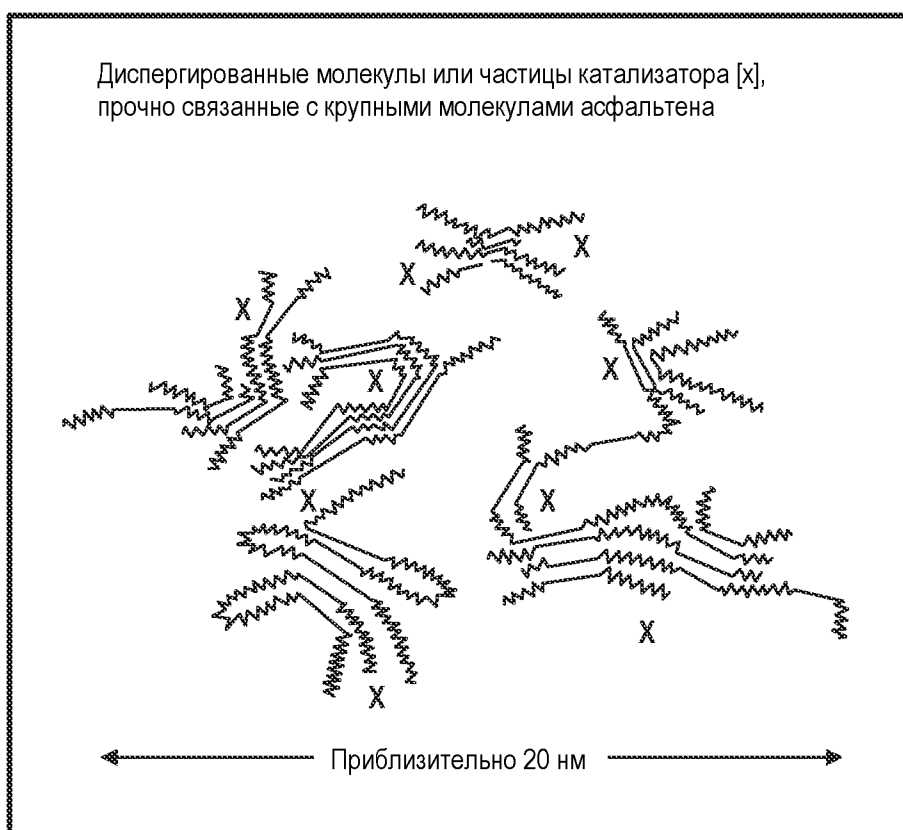
Фиг. 2



Фиг. 3

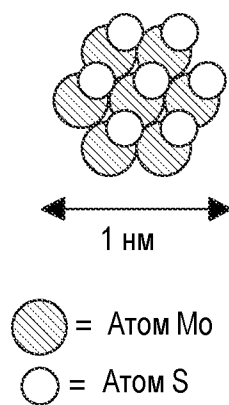


Фиг. 4

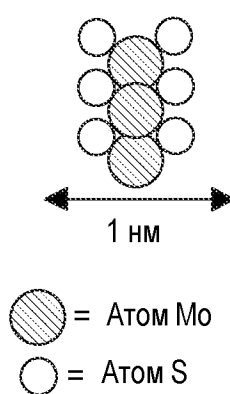


Фиг. 5

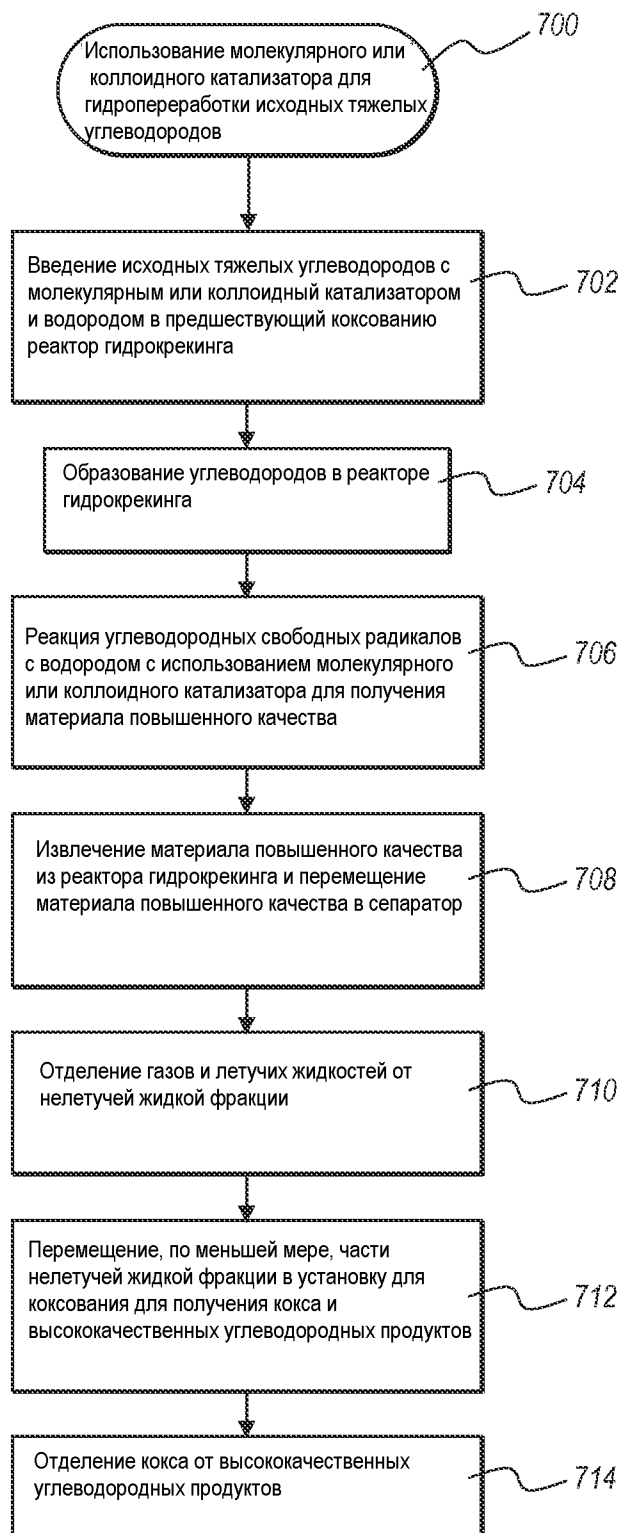
6/11



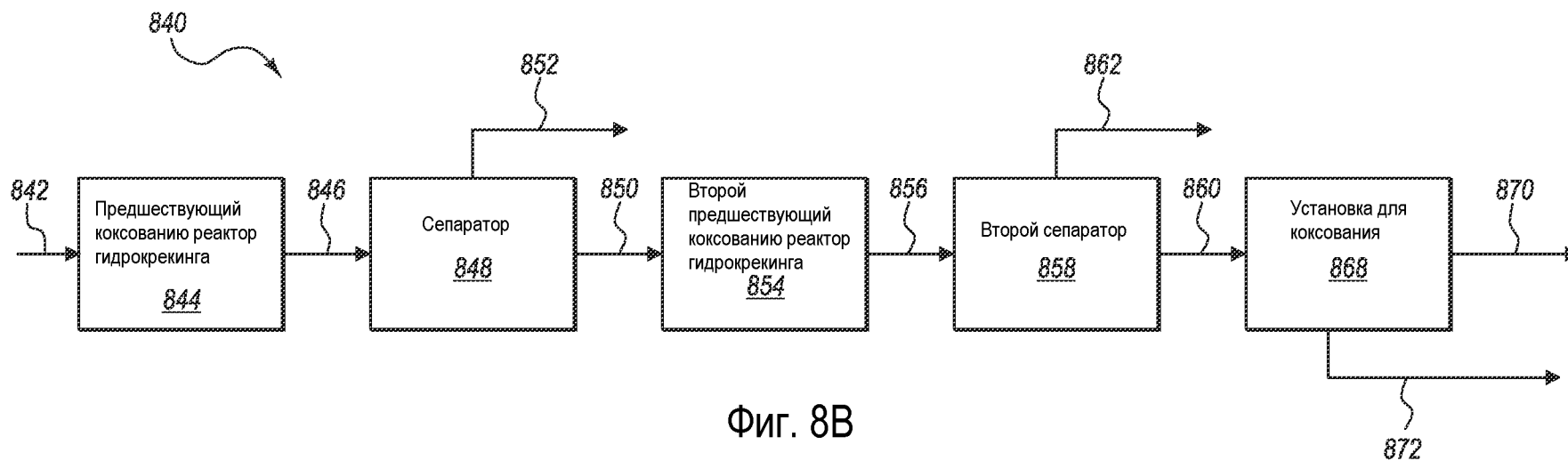
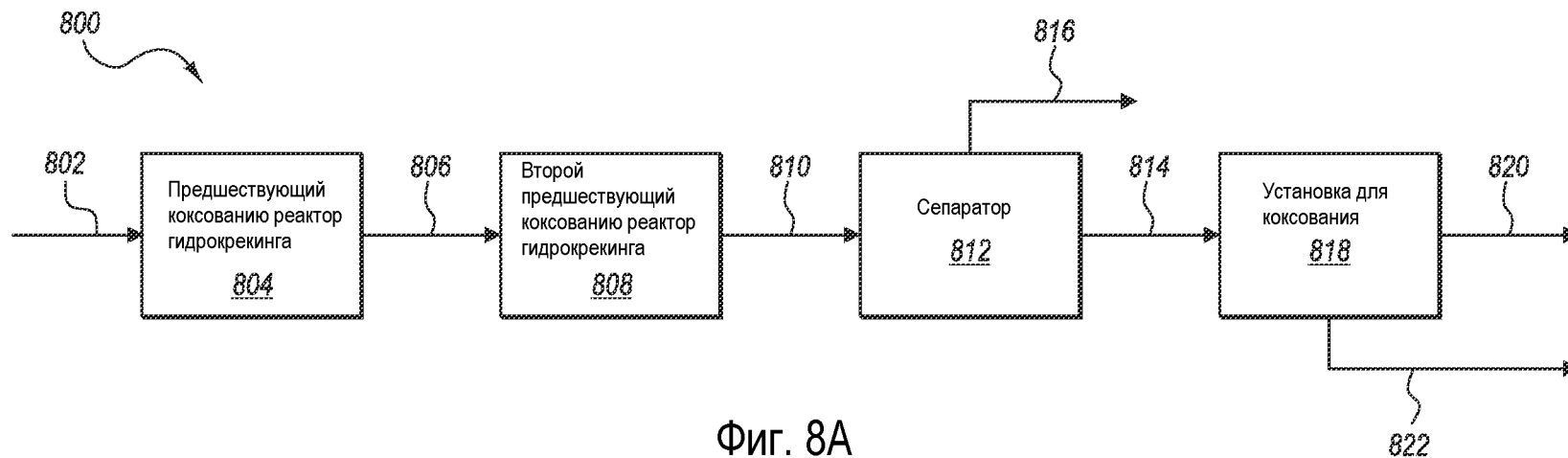
Фиг. 6А

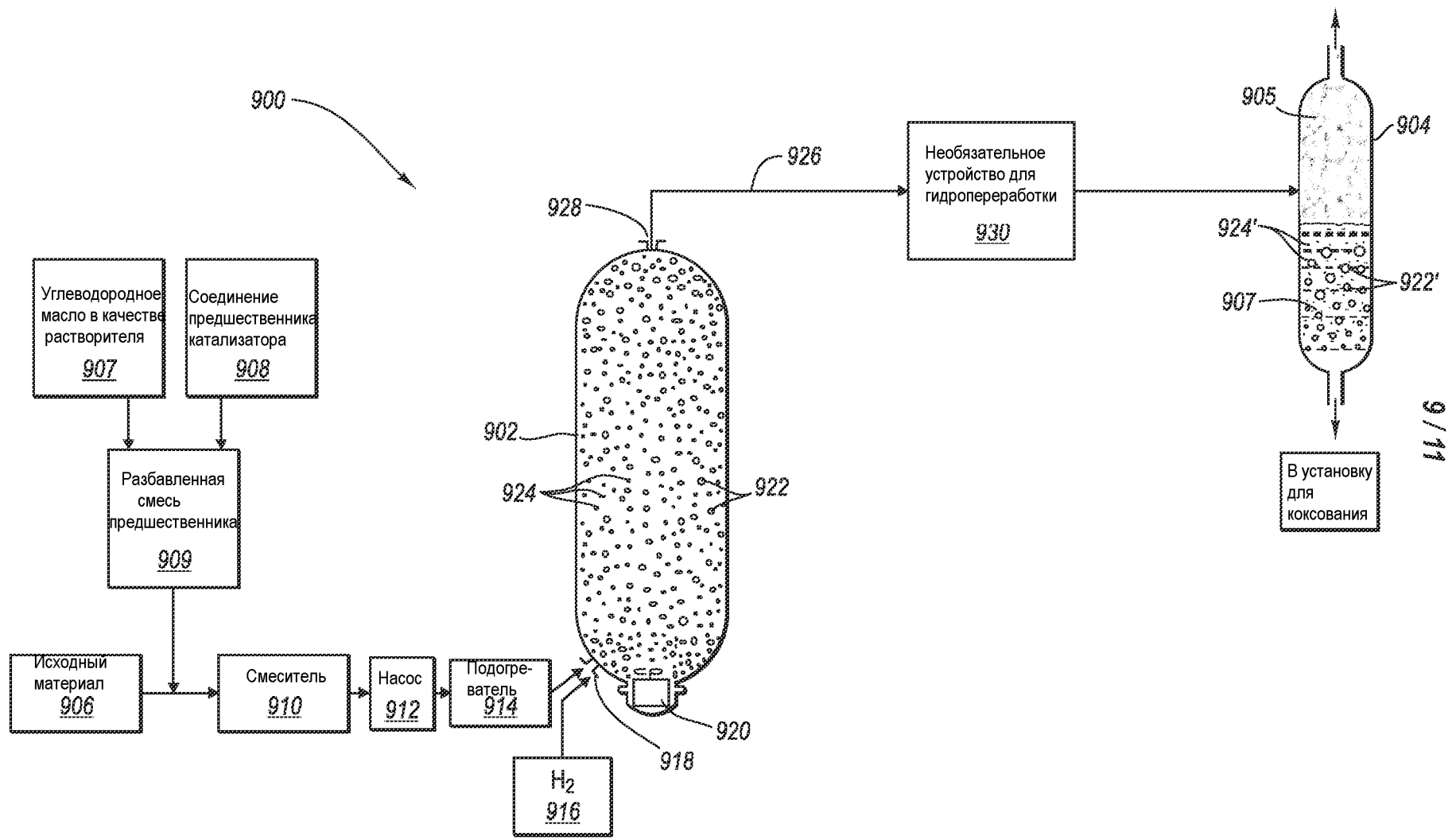


Фиг. 6В

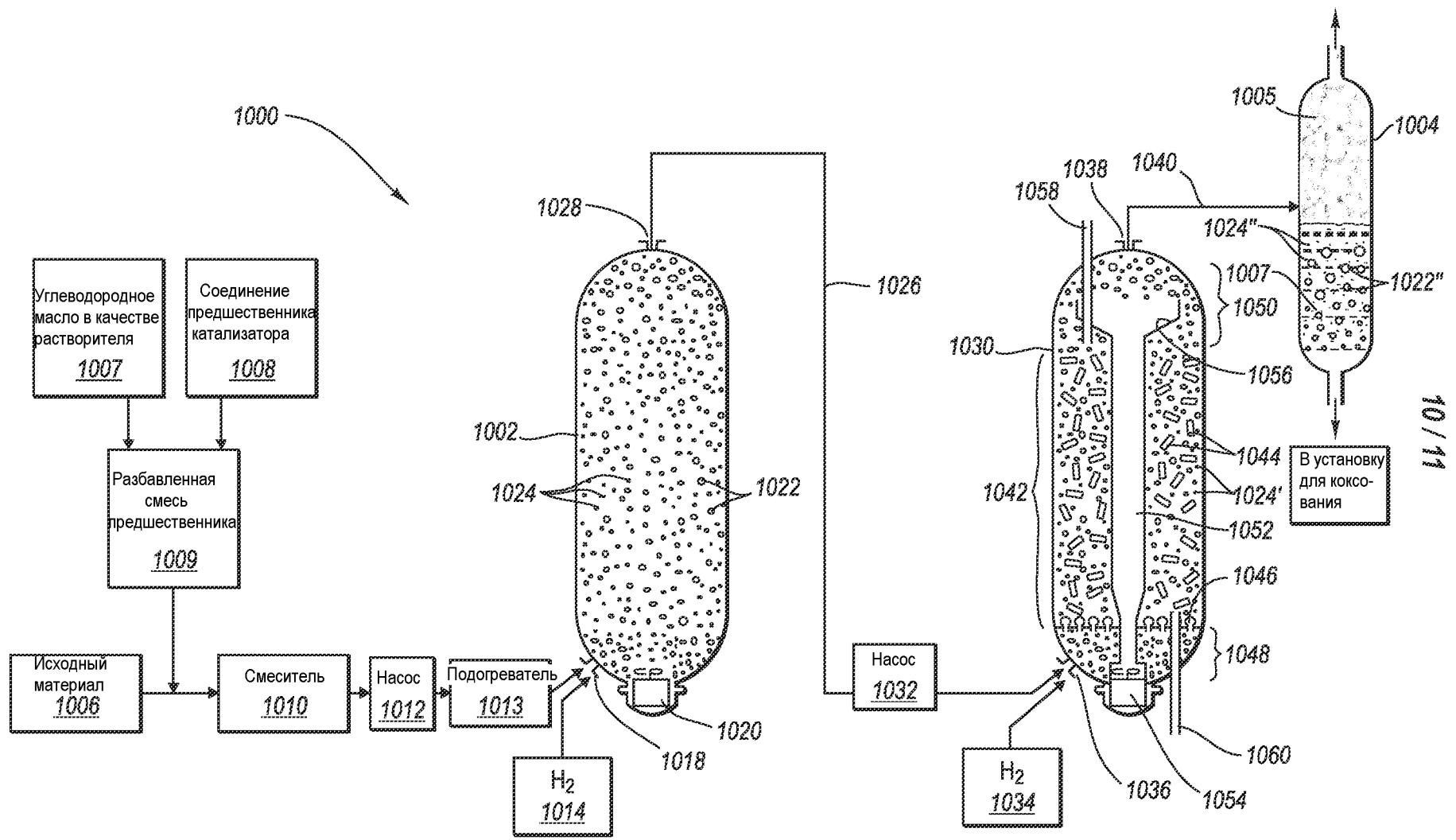


Фиг. 7

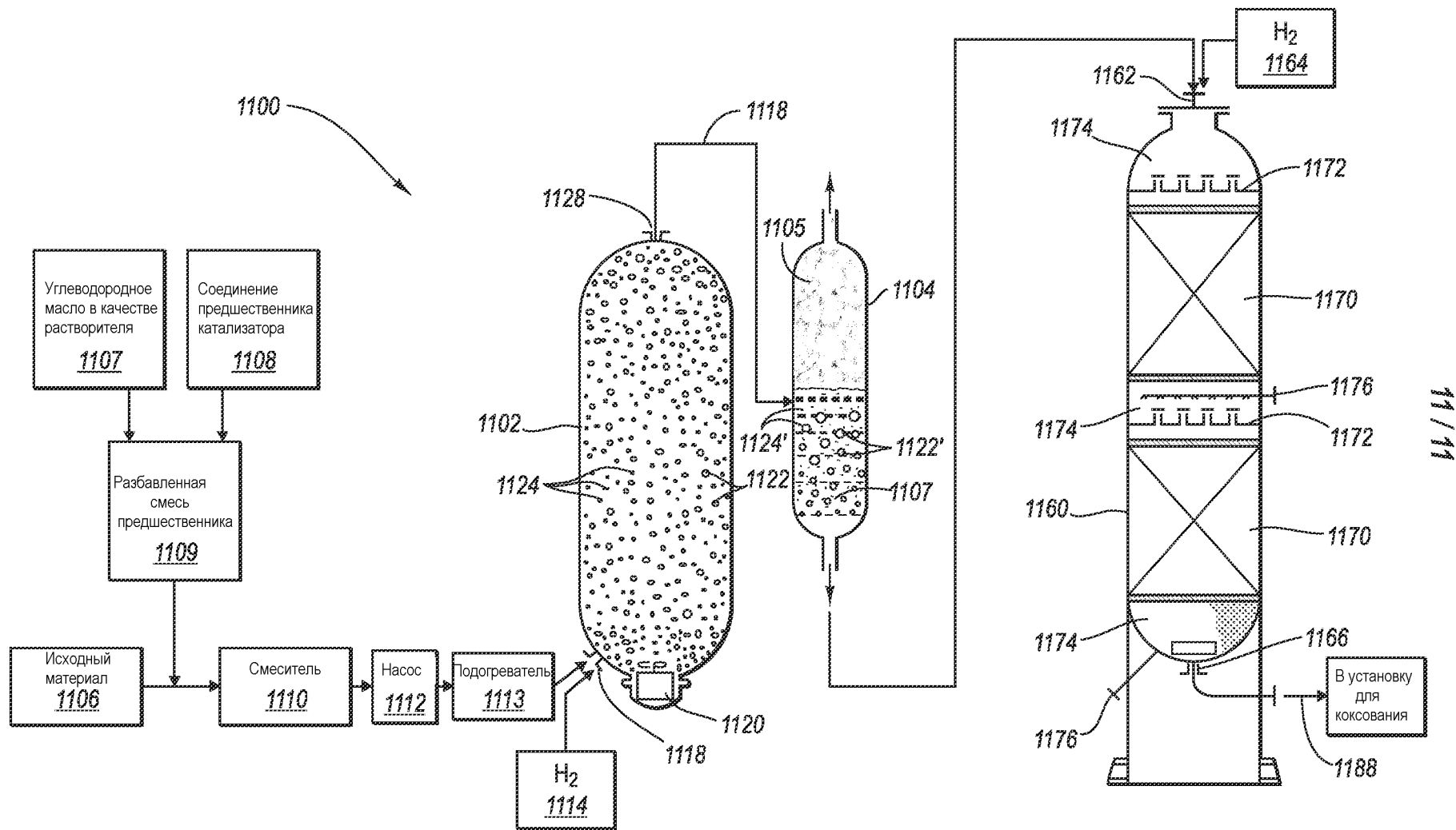




Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11