

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043687**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.13

(51) Int. Cl. **C10G 49/12** (2006.01)
C10G 49/26 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890781

(22) Дата подачи заявки
2016.09.12

(54) **РЕАКТОР С ОБОГАЩЕННЫМ КИПЯЩИМ СЛОЕМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ С СЫРЬЕМ НЕСТАНДАРТНОГО КАЧЕСТВА**

(31) **62/222,078; 15/258,706**

(56) **US-A1-2005241991**
US-A1-2014027344

(32) **2015.09.22; 2016.09.07**

(33) **US**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/US2016/051323**

(87) **WO 2017/053118 2017.03.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЙДРОКАРБОН ТЕКНОЛОДЖИ
ЭНД ИННОВЕЙШН, ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Маунтинленд Дэвид М., Силверман
Бретт М., Рутер Майкл А., Смит Ли
(US)

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

(57) Систему гидропереработки с кипящим слоем обогащают с помощью двойной каталитической системы, которая содержит гетерогенный катализатор и диспергированные частицы сульфида металла, для гидропереработки сырья нестандартного качества (т.е. тяжелых нефтей более низкого качества или сырьевых смесей более низкого качества) при одновременном сохранении или увеличении скорости образования конвертированных продуктов. Двойная каталитическая система улучшает способность системы гидропереработки с обогащенным кипящим слоем адаптироваться и противостоять негативным эффектам периодического использования сырья нестандартного качества (например, без значительного увеличения загрязнения оборудования и/или образования осадка). В некоторых случаях реактор с обогащенным кипящим слоем, использующий двойную каталитическую систему, может осуществлять гидропереработку сырья нестандартного качества при одновременном снижении загрязнения оборудования и/или образования осадка.

B1

043687

043687

B1

Уровень техники изобретения

1. Область техники, к которой относится изобретение.

Настоящее изобретение относится к системам и способам гидропереработки тяжелой нефти, таким как системы и способы гидропереработки с кипящим слоем, в которых используется двойная каталитическая система для гидропереработки более низкокачественного сырья в сопоставимых или более жестких условиях.

2. Рассматриваемая технология.

Существует постоянно растущий спрос на более эффективное использование низкокачественного тяжелого нефтяного сырья и извлечение из него ценного топлива. Низкокачественное сырье характеризуется как содержащее относительно большие количества углеводородов, которые имеют номинальную температуру кипения 524°C (975°F) или выше. Оно также содержит относительно высокие концентрации серы, азота и/или металлов. Высококипящие фракции, образующиеся из этого низкокачественного сырья, обычно имеют высокую молекулярную массу (часто определяемую по более высокой плотности и вязкости) и/или низкое отношение водород/углерод, которое связано с присутствием высоких концентраций нежелательных компонентов, включая асфальтены и углеродистый остаток. Асфальтены и углеродистый остаток трудны для переработки и обычно вызывают загрязнение традиционных катализаторов и оборудования для гидропереработки, так как они способствуют образованию кокса. Кроме того, углеродистый остаток накладывает ограничения на последующую переработку высококипящих фракций, например, когда они используются в качестве сырья для процессов коксования.

Примеры тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, которое содержит относительно высокие концентрации асфальтенов, углеродистого остатка, серы, азота и металлов, включают тяжелую сырую нефть, битум нефтеносных песков, а также остаток процессов традиционной нефтепереработки. Выражение "остаток" (или "кубовые остатки") может относиться к кубовым остаткам атмосферной колонны и кубовым остаткам вакуумной колонны. Кубовые остатки атмосферной колонны могут иметь температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), хотя понятно, что граница отделения данной фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 380°C (716°F). Кубовые остатки вакуумной колонны (известные также как "пек" или "вакуумные остатки") могут иметь температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), хотя понятно, что граница отделения данной фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Для сравнения, легкая сырая нефть Alberta содержит примерно 9 об.% вакуумного остатка, тогда как тяжелая нефть Lloydminster содержит примерно 41 об.% вакуумного остатка, битум Cold Lake содержит примерно 50 об.% вакуумного остатка, и битум Athabasca содержит примерно 51 об.% вакуумного остатка. В качестве дополнительного сравнения, относительно легкая нефть, такая как Dansk Blend из региона Северного моря, содержит только 15% вакуумного остатка, тогда как европейская нефть более низкого качества, такая как Ugals, содержит более 30% вакуумного остатка, и такая нефть, как Arab Medium имеет еще более высокие концентрации, примерно 40% вакуумного остатка. Эти примеры подчеркивают важность способности конвертировать вакуумные остатки при использовании сырых нефтей более низкого качества.

Конверсия тяжелой нефти в полезные конечные продукты требует дорогостоящей переработки, такой как понижение температуры кипения тяжелой нефти, увеличение отношения водорода к углероду и удаление примесей, таких как металлы, сера, азот и предшественники кокса. Примеры процессов гидрокрекинга, использующих традиционные гетерогенные катализаторы для обогащения кубовых остатков атмосферных колонн, включают гидропереработку с неподвижным слоем, гидропереработку с кипящим слоем и гидропереработку с подвижным слоем. Некаталитические процессы, используемые для обогащения кубовых остатков вакуумных колонн, включают термический крекинг, такой как замедленное коксование, флексикокование, висбрекинг и сольвентную экстракцию.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении описаны способы обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для использования с менее дорогостоящим, более низкокачественным сырьем нестандартного качества, которое в иных случаях вызывает серьезное загрязнение оборудования. Также раскрываются системы гидропереработки с обогащенным кипящим слоем, полученные с помощью описанных способов. Описываемые способы и системы включают использование двойной каталитической системы, состоящей из твердого катализатора на носителе и хорошо диспергированных частиц (например, гомогенного) катализатора. Двойная каталитическая система улучшает способность системы гидропереработки с обогащенным кипящим слоем адаптироваться и противостоять негативным эффектам периодического использования сырья нестандартного качества.

В некоторых вариантах осуществления способ усовершенствования системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки более низкокачественной тяжелой нефти включает:

(1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов;

(2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и

(3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества и/или сырьевой смеси более низкого качества при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость.

В некоторых вариантах осуществления более низкокачественная тяжелая нефть и/или более низкокачественная смесь сырья имеет, по меньшей мере, одну характеристику более низкого качества по сравнению с исходным тяжелым нефтяным сырьем, выбранную, среди прочего, из: (i) более высокой температуры кипения; (ii) более высокой концентрации серы; (iii) более высокой концентрации азота; (iv) более высокой концентрации металлов; (v) более высокой молекулярной массы; (vi) более низкого отношения водорода к углероду; (vii) более высокого содержания асфальтенов; и (viii) более высокой склонности к образованию осадка.

В некоторых вариантах осуществления поддержание скорости образования конвертированных продуктов при гидропереработке тяжелой нефти более низкого качества и/или сырьевой смеси более низкого качества с использованием двойной каталитической системы включает работу реактора с обогащенным кипящим слоем в таких же или более жестких условиях, как и при исходной работе реактора с кипящим слоем. Жесткость условий реактора включает одно или более из рабочей температуры, пропускной способности и конверсии тяжелой нефти.

В некоторых вариантах осуществления работа реактора с обогащенным кипящим слоем включает гидропереработку сырьевой смеси более низкого качества, содержащей исходное тяжелое нефтяное сырье (или тяжелую нефть сопоставимого качества) и по меньшей мере 5, или по меньшей мере 10, или по меньшей мере 20, или по меньшей мере 30, или по меньшей мере 40% тяжелой нефти более низкого качества (или сырья нестандартного качества), и вплоть до 100, 90, 80, 70, 60 или 50%.

В некоторых вариантах осуществления работа реактора с обогащенным кипящим слоем включает гидропереработку тяжелой нефти более низкого качества вместо исходного тяжелого нефтяного сырья. В качестве примера, тяжелая нефть более низкого качества, которая смешана с исходным тяжелым нефтяным сырьем или подвергается гидропереработке вместо него, содержит по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, битума нефтеносных песков, остатка процессов нефтепереработки, кубовых остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), кубовых остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), кубовых остатков горячего сепаратора, пека или вакуумных остатков.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм, или менее примерно 500 нм, или менее примерно 250, или менее примерно 100, или менее примерно 50, или менее примерно 25, или менее примерно 10, или менее примерно 5 нм.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора образуются *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора. В качестве примера, не ограничивающего изобретение, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть получены с помощью смешивания предшественника катализатора во всей массе тяжелой нефти перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием активных частиц металлсульфидного катализатора. В качестве дополнительного примера, способы могут включать смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, смешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти, и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

В некоторых вариантах осуществления способ усовершенствования системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки более низкокачественной тяжелой нефти включает: (1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов, причем исходное тяжелое нефтяное сырье имеет, по меньшей мере, один показатель качества, выбранный, среди прочего, из: (i) температуры кипения, (ii) концентрации серы, (iii) концентрации азота, (iv) концентрации металлов, (v) молекулярной массы, (vi) отношения водорода к углероду, (vii) содержания асфальтенов, или (viii) склонности к образованию осадка; (2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества и/или сырьевой смеси более низкого качества при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость, при этом более низкокачественная тяжелая нефть и/или более низкокачественная сырьевая смесь имеет, по меньшей мере, один показатель более низкого качества по сравнению с исходным тяже-

лым нефтяным сырьем, выбранный, среди прочего, из: (i) более высокой температуры кипения, (ii) более высокой концентрации серы, (iii) более высокой концентрации азота, (iv) более высокой концентрации металлов, (v) более высокой молекулярной массы, (vi) более низкого отношения водорода к углероду, (vii) более высокого содержания асфальтенов, или (viii) более высокой склонности к образованию осадка.

В некоторых вариантах осуществления способ усовершенствования системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки более низкокачественной тяжелой нефти включает:

(1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов;

(2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и

(3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки сырьевой смеси более низкого качества при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость, причем сырьевая смесь более низкого качества содержит исходное тяжелое нефтяное сырье или тяжелую нефть сопоставимого качества и по меньшей мере 5, или по меньшей мере 10, или по меньшей мере 20, или по меньшей мере 30, или по меньшей мере 40% тяжелой нефти более низкого качества (или сырья нестандартного качества), и вплоть до 100, 90, 80, 70, 60 или 50%.

В некоторых вариантах осуществления способ усовершенствования системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки более низкокачественной тяжелой нефти включает: (1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов; (2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества вместо исходного тяжелого нефтяного сырья при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость.

Эти и другие преимущества и признаки настоящего изобретения станут более очевидными из последующего описания и прилагаемой формулы изобретения или могут быть выявлены при осуществлении изобретения, как изложено ниже.

Краткое описание чертежей

Для дополнительного пояснения вышеуказанных и других преимуществ и признаков настоящего изобретения будет приведено более подробное описание изобретения со ссылкой на его конкретные варианты осуществления, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Следует отметить, что указанные чертежи отражают только типичные варианты осуществления изобретения и поэтому не должны рассматриваться как ограничивающие его объем.

Изобретение будет описано и пояснено более конкретно и подробно с помощью использования прилагаемых чертежей, на которых:

на фиг. 1 изображена гипотетическая молекулярная структура асфальтена;

на фиг. 2A и B схематически проиллюстрированы приводимые в качестве примера реакторы с кипящим слоем;

на фиг. 2C схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем;

на фиг. 2D схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем и промежуточный сепаратор между двумя реакторами;

на фиг. 3 представлена блок-схема, иллюстрирующая пример способа обогащения реактора с кипящим слоем для работы с сырьем нестандартного качества;

на фиг. 4 схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, использующая двойную каталитическую систему;

на фиг. 5 схематически проиллюстрирована система гидропереработки с кипящим слоем опытного масштаба, выполненная с возможностью использования или самого по себе гетерогенного катализатора или двойной каталитической системы, включающей в себя гетерогенный катализатор и диспергированные металлсульфидные частицы;

на фиг. 6 представлен линейный график, показывающий конверсию C_7 асфальтенов в различные интервалы времени при переработке тяжелой нефти, содержащей 20% сырья нестандартного качества, при использовании кипящего слоя отдельно взятого твердого катализатора на носителе или двойной каталитической системы;

на фиг. 7 представлен линейный график, показывающий содержание осадка в различные интервалы

времени при переработке тяжелой нефти, содержащей различное сырье нестандартного качества, при использовании кипящего слоя отдельно взятого твердого катализатора на носителе или двойной каталитической системы; и

на фиг. 8 представлен линейный график, показывающий тепловую нагрузку теплообменника, работающего с кубовыми остатками вакуумной колонны, при переработке тяжелой нефти, содержащей сырье нестандартного качества, при использовании кипящего слоя отдельно взятого твердого катализатора на носителе или двойной каталитической системы.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

I. Введение и определения.

Настоящее изобретение относится к способам обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества и к системам гидропереработки с обогащенным кипящим слоем, полученным описанными способами. Способы и системы включают в себя (1) использование двойной каталитической системы и (2) работу реактора с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества при сохранении или увеличении скорости образования конвертированных продуктов.

В качестве примера, способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества включает: (1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов; (2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества и/или сырьевой смеси более низкого качества при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость.

Термин "тяжелое нефтяное сырье" относится к тяжелой сырой нефти, битуму нефтеносных песков, отстою и остатку процессов переработки нефти (например, кубовым остаткам установки висбрекинга), и к любым другим материалам более низкого качества, которые содержат значительное количество высококипящих углеводородных фракций, и/или которые включают значительное количество асфальтенов, которые могут дезактивировать гетерогенный катализатор и/или вызвать или привести к образованию предшественников кокса и осадка. Примеры тяжелого нефтяного сырья включают без ограничения тяжелую нефть Lloydminster, битум Cold Lake, битум Athabasca, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, остаток (или "кубовые остатки"), пек, вакуумные остатки (например, Urals VR, Arab Medium VR, Athabasca VR, Cold Lake VR, Maya VR и Chichimene VR), деасфальтизированные жидкости, полученные сольвентной деасфальтизацией, асфальтеновые жидкости, полученные в качестве побочного продукта деасфальтизации, и нелетучие жидкие фракции, которые остаются после направления сырой нефти, битума из битуминозных песков, сжиженного угля, нефтеносных сланцев или сырья каменноугольного дегтя на перегонку, горячую сепарацию, сольвентную экстракцию и тому подобное. В качестве дополнительного примера, кубовые остатки атмосферных колонн (АТВ) могут иметь номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), хотя понятно, что граница отделения фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 380°C (716°F). Кубовые остатки вакуумных колонн могут иметь температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), хотя понятно, что граница отделения фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Термин "асфальтен" относится к веществам в тяжелом нефтяном сырье, которые обычно нерастворимы в парафиновых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан. Асфальтены могут включать прослойки конденсированных кольцевых соединений, удерживаемых вместе гетероатомами, такими как сера, азот, кислород и металлы. Асфальтены включают широкий ряд комплексных соединений, содержащих от 80 до 1200 атомов углерода, с преобладающими молекулярными массами, определяемыми методами растворения, в диапазоне от 1200 до 16900. Примерно 80-90% металлов в сырой нефти содержится в асфальтеновой фракции, что наряду с высокой концентрацией неметаллических гетероатомов делает асфальтеновые молекулы более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сырой нефти. Гипотетическая структура молекулы асфальтена, разработанная A.G. Bridge и сотрудниками в Chevron, представлена на фиг. 1. Как правило, асфальтены обычно определяются на основе результатов способов с нерастворимыми веществами, и может использоваться более одного определения асфальтенов. В частности, обычно используемое определение асфальтенов представляет собой нерастворимые в гептане соединения минус нерастворимые в толуоле соединения (т.е. асфальтены растворимы в толуоле; осадки и остатки, нерастворимые в толуоле, не считаются асфальтенами). Асфальтены, определенные таким образом, могут называться "C₇ асфальтены". Однако с равной степенью достоверности можно также использовать альтернативное определение, измеряемое как нерастворимые в пентане соединения минус нерастворимые в толуоле соединения, и обычно называемое "C₅ асфальтены". В примерах настоящего изобретения используется определение C₇ асфальтенов, но оно может быть легко

заменено определением C_5 асфальтенов.

Качество тяжелой нефти измеряется по меньшей мере одним показателем, выбранным, среди прочего, из: (i) температуры кипения; (ii) концентрации серы; (iii) концентрации азота; (iv) концентрации металлов; (v) молекулярной массы; (vi) отношения водорода к углероду; (vii) содержания асфальтенов; и (viii) склонности к образованию осадка.

"Тяжелая нефть более низкого качества" и/или "сырьевая смесь более низкого качества" имеет, по меньшей мере, один показатель более низкого качества по сравнению с исходным тяжелым нефтяным сырьем, выбранный, среди прочего, из: (i) более высокой температуры кипения; (ii) более высокой концентрации серы; (iii) более высокой концентрации азота; (iv) более высокой концентрации металлов; (v) более высокой молекулярной массы (часто определяемой более высокой плотностью и вязкостью); (vi) более низкого отношения водорода к углероду; (vii) более высокого содержания асфальтенов; и (viii) более высокой склонности к образованию осадка.

Термин "сырье нестандартного качества" относится к тяжелым нефтям более низкого качества и к сырьевым смесям тяжелых нефтей более низкого качества, имеющим по меньшей мере один показатель более низкого качества по сравнению с исходным тяжелым нефтяным сырьем.

Термины "гидрокрекинг" и "гидроконверсия" относятся к способу, главной целью которого является уменьшение интервала кипения тяжелого нефтяного сырья и в котором значительная часть исходного сырья превращается в продукты с температурными интервалами кипения более низкими, чем у исходного сырья. Гидрокрекинг или гидроконверсия обычно включает расщепление более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулярные фрагменты, имеющие меньшее число атомов углерода и более высокое отношение водорода к углероду. Механизм, посредством которого происходит гидрокрекинг, обычно включает образование углеводородных свободных радикалов в процессе термического расщепления, с последующим блокированием концов или остатков свободных радикалов водородом. Атомы водорода или радикалы, которые взаимодействуют с углеводородными свободными радикалами в процессе гидрокрекинга, могут быть образованы на или с помощью активных каталитических центров.

Термин "гидроочистка" относится к операциям, главной целью которых является удаление примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и следовые количества металлов, из сырья и насыщение олефинов и/или стабилизация углеводородных свободных радикалов путем их взаимодействия в большей степени с водородом, а не за счет реакций друг с другом. Основной целью не является изменение интервала кипения исходного сырья. Гидроочистку чаще всего проводят с использованием реактора с неподвижным слоем, хотя для гидроочистки также могут быть использованы и другие реакторы гидропереработки, например, установка гидроочистки с кипящим слоем.

Конечно, "гидрокрекинг" или "гидроконверсия" может также включать удаление серы и азота из сырья, а также насыщение олефинов и другие реакции, обычно ассоциируемые с "гидроочисткой". Термины "гидропереработка" и "гидроконверсия" относятся в широком плане к процессам "гидрокрекинга" и "гидроочистки", которые определяют противоположные концы спектра и все внутри спектра.

Термин "реактор гидрокрекинга" относится к любому сосуду, в котором гидрокрекинг (т.е. уменьшение интервала кипения) сырья в присутствии водорода и катализатора гидрокрекинга является основной целью. Реакторы гидрокрекинга характеризуются наличием впускного отверстия, в которое могут быть введены тяжелое нефтяное сырье и водород, выпускного отверстия, из которого могут быть выведены обогащенное сырье или материал, и достаточной тепловой энергией, чтобы образовать углеводородные свободные радикалы для того, чтобы вызвать расщепление более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулы. Примеры реакторов гидрокрекинга включают без ограничения реакторы с суспензионной фазой (т.е. двухфазную газожидкостную систему), реакторы с кипящим слоем (т.е. трехфазную систему газ-жидкость-твердое вещество), реакторы с неподвижным слоем (т.е. трехфазную систему, которая включает жидкую подачу, стекающую каплями вниз или поступающую вверх через неподвижный слой твердого гетерогенного катализатора, с водородом, обычно поступающим с параллельным потоком, но возможно и в противотоке с тяжелой нефтью).

Термин "температура гидрокрекинга" относится к минимальной температуре, требуемой для осуществления значительного гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья. Обычно температуры гидрокрекинга, предпочтительно, находятся в диапазоне от примерно 399°C (750°F) до примерно 460°C (860°F), более предпочтительно в диапазоне от примерно 418°C (785°F) до примерно 443°C (830°F) и наиболее предпочтительно в диапазоне от примерно 421°C (790°F) до примерно 440°C (825°F).

Термин "реактор гидрокрекинга с газожидкостной суспензионной фазой" относится к реактору гидропереработки, который включает непрерывную жидкую фазу и газообразную дисперсную фазу, которая образует "суспензию" пузырьков газа в жидкой фазе. Жидкая фаза обычно содержит углеводородное сырье, которое может иметь низкую концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, и газообразная фаза обычно содержит газообразный водород, сероводород и испарившиеся низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза может необязательно включать в себя водорододonorный растворитель. Термин "трехфазный суспензионный реактор гидрокрекинга, содержащий газ-жидкость-твердое вещество" используется, когда твердый катализатор применяется вместе с жидкостью и газом. Газ может содержать водород, сероводород и испарившиеся низкокипящие углеводородные

продукты. Термин "реактор с суспензионной фазой" в широком плане относится к обоим типам реакторов (например, реакторам с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, реакторам с дисперсным катализатором с частицами микронного или более крупного размера, и реакторам, которые включают и то, и другое).

Термины "твердый гетерогенный катализатор", "гетерогенный катализатор" и "катализатор на носителе" относятся к катализаторам, которые обычно используются в системах гидропереработки с кипящим слоем и с неподвижным слоем, включая катализаторы, предназначенные, главным образом, для гидрокрекинга, гидроконверсии, гидродеметаллизации и/или гидроочистки. Гетерогенный катализатор обычно содержит: (i) носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и взаимосвязанные каналы или поры; и (ii) мелкие активные частицы катализатора, такие как сульфиды кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, диспергированные внутри каналов или пор. Поры носителя обычно имеют ограниченный размер для сохранения механической целостности гетерогенного катализатора и предотвращения разрушения и образования излишней пыли в реакторе. Гетерогенные катализаторы могут быть получены в виде цилиндрических гранул или сферического твердого материала.

Термины "диспергированные частицы металлсульфидного катализатора" и "диспергированный катализатор" относятся к частицам катализатора, имеющим размер, составляющий менее 1 мкм, например, менее примерно 500, или менее примерно 250, или менее примерно 100, или менее примерно 50 е, или менее примерно 25, или менее примерно 10, или менее примерно 5 нм в диаметре. Термин "диспергированные частицы металлсульфидного катализатора" может включать в себя молекулярные или молекулярно-диспергированные каталитические соединения.

Термин "молекулярно-диспергированный катализатор" относится к каталитическим соединениям, которые по существу "растворены" или диссоциированы от других каталитических соединений или молекул в углеводородном сырье или подходящем разбавителе. Он может включать очень мелкие частицы катализатора, которые содержат несколько молекул катализатора, соединенных вместе (например, 15 молекул или менее).

Термин "остаточные частицы катализатора" относится к частицам катализатора, которые остаются в обогащенном материале при перегрузке из одного сосуда в другой (например, из реактора гидропереработки в сепаратор и/или другой реактор гидропереработки).

Термин "кондиционированное сырье" относится к углеводородному сырью, с которым предшественник катализатора было объединен и смешан в достаточной степени, таким образом, что при разложении предшественника катализатора и образовании активного катализатора катализатор будет содержать диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, образованные *in situ* в сырье.

Термины "обогащать", "обогащение" и "обогащенное" при использовании для описания сырья, которое подвергается или подвергалось гидропереработке, или полученного материала или продукта, относятся к одному или более из следующего: снижение молекулярной массы сырья, уменьшение интервала кипения сырья, снижение концентрации асфальтенов, снижение концентрации углеводородных свободных радикалов и/или снижение количества примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и металлы.

Термин "жесткость" обычно относится к количеству энергии, которая вводится в тяжелую нефть во время гидропереработки, и часто связан с рабочей температурой реактора гидропереработки (т.е. более высокая температура связана с большей жесткостью; более низкая температура связана с меньшей жесткостью) в сочетании с продолжительностью указанного воздействия температуры. Повышенная жесткость обычно увеличивает количество продуктов конверсии, образованных реактором гидропереработки, включая как желательные продукты, так и нежелательные продукты конверсии. Желательные продукты конверсии включают углеводороды с пониженной молекулярной массой, температурой кипения и удельной плотностью, и могут включать такие конечные продукты как нефть, дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, воск, жидкое топливо и тому подобное. Другие желательные продукты конверсии включают более высококипящие углеводороды, которые могут быть дополнительно переработаны с использованием традиционных процессов очистки и/или перегонки. Нежелательные продукты конверсии включают кокс, осадок, металлы и другие твердые вещества, которые могут осаждаться на оборудовании для гидропереработки и вызывать загрязнение, например, внутренних компонентов реакторов, сепараторов, фильтров, труб, башен и гетерогенного катализатора. Нежелательные продукты конверсии также могут относиться к неконвертированным кубовым остаткам, которые остаются после перегонки, например, кубовым остаткам атмосферной колонны ("АТВ") или кубовым остаткам вакуумной колонны ("ВТВ"). Сведение к минимуму нежелательных продуктов конверсии уменьшает загрязнение оборудования и остановки, необходимые для очистки оборудования. Тем не менее, может присутствовать желательное количество неконвертированных кубовых остатков для того, чтобы находящееся ниже по потоку сепарационное оборудование функционировало надлежащим образом и/или для обеспечения жидкой среды для транспортировки содержащегося кокса, осадка, металлов и других твердых веществ, которые в противном случае могут осаждаться и загрязнять оборудование, но которые могут быть удалены с остающимися кубовыми остатками.

В дополнение к температуре, "жесткость" может быть связана с "конверсией" и/или "пропускной

способностью". Будет ли повышенная жесткость означать увеличенную конверсию и/или повышенную или пониженную пропускную способность может зависеть от качества тяжелого нефтяного сырья и/или материального баланса всей системы гидропереработки. Например, в тех случаях, когда желателно конвертировать большее количество сырьевого материала и/или подавать большее количество материала в расположенное ниже по потоку оборудование, увеличенная жесткость может, главным образом, включать повышенную пропускную способность, без обязательного увеличения степени конверсии. Это может включать случай, когда фракции кубовых остатков (АТВ и/или VTB) продают в качестве жидкого топлива, и увеличение конверсии без увеличения пропускной способности может уменьшить количество этого продукта. В том случае, когда желателно увеличить отношение обогащенных материалов к фракциям кубовых остатков, может быть желателно в первую очередь увеличить конверсию без обязательного увеличения пропускной способности. Когда качество тяжелой нефти, вводимой в реактор гидропереработки, колеблется, может быть желателно выборочно увеличивать или уменьшать конверсию и/или пропускную способность для поддержания желаемого соотношения обогащенных материалов к фракциям кубовых остатков и/или желаемого абсолютного количества или количества производимого конечного продукта (продуктов).

Термины "конверсия" и "степень конверсии" относятся к доле, часто выражаемой в процентах, тяжелой нефти, которая успешно превращена в более низкокипящие и/или более низкомолекулярные вещества. Конверсия выражается в процентах содержания исходных кубовых остатков (т.е. компонентов с температурой кипения выше определенной границы отделения кубовых остатков), которые конвертированы в продукты с температурой кипения ниже определенной границы отделения. Определение границы отделения остатка может варьировать, и номинально может включать 524°C (975°F), 538°C (1000°F), 565°C (1050°F) и тому подобное. Ее можно определить с помощью анализа перегонкой сырья и потоков продуктов с определением концентрации компонентов с температурой кипения выше определенной границы отделения. Степень конверсии выражается как $(F-P)/F$, где F представляет собой количество кубовых остатков в объединенных потоках сырья, и P представляет собой количество в объединенных потоках продуктов, при этом содержание кубовых остатков и в сырье и в продуктах приводится на основе одного и того же определения границы отделения. Количество кубовых остатков чаще всего определяется на основе массы компонентов с температурой кипения выше определенной границы отделения, но также могут использоваться объемные или молярные определения.

Термин "пропускная способность" относится к количеству сырьевого материала, которое вводится в реактор гидропереработки в зависимости от времени. Это также связано с общим количеством продуктов конверсии, извлекаемых из реактора гидропереработки, включая совокупное количество желательных и нежелательных продуктов. Пропускная способность может быть выражена в объемных единицах, например, в баррелях в сутки, или в массовых единицах, например, в метрических тоннах в час. Обычно пропускная способность определяется как массовая или объемная скорость подачи только отдельно взятого тяжелого нефтяного сырья (например, кубовых остатков вакуумной колонны или тому подобного). Это определение обычно не включает количества разбавителей или других компонентов, которые иногда могут включаться в общую подачу в установку гидроконверсии, хотя определение, которое включает и эти другие компоненты, также может использоваться.

Термин "осадок" относится к твердым веществам, содержащимся в жидком потоке, которые могут осаждаться. Осадки могут включать неорганические вещества, кокс или нерастворимые асфальтены, которые осаждаются при охлаждении после конверсии. Осадок в нефтепродуктах обычно измеряют с помощью методики испытания на фильтруемость в горячем состоянии IP-375 для общего осадка в остаточном нефтяном топливе, опубликованной как часть ISO 10307 и ASTM D4870. Другие испытания включают испытание осаждения IP-390 и испытание на фильтруемость в горячем состоянии Shell. Осадок связан с компонентами нефти, которые имеют склонность к образованию твердых веществ при переработке и транспортировке. Эти образующие твердые вещества компоненты имеют множество нежелательных эффектов в процессе гидроконверсии, включая ухудшение качества продуктов и проблемы эксплуатации, связанные с загрязнением. Следует отметить, что, хотя строгое определение осадка основано на измерении твердых веществ в испытании на осаждение, обычно этот термин используется более свободно для обозначения образующих твердые вещества компонентов самой нефти.

Термин "загрязнение" относится к образованию нежелательной фазы (загрязнителя), которая препятствует переработке.

Загрязнитель обычно представляет собой углеродистый материал или твердое вещество, которое осаждается и накапливается внутри технологического оборудования. Загрязнение может приводить к производственным потерям из-за отключения оборудования, снижения производительности оборудования, повышенного энергопотребления за счет изолирующего действия отложений загрязнителя в теплообменниках или нагревателях, повышения эксплуатационных расходов на очистку оборудования, снижения эффективности фракционирующих колонн и снижения реакционной способности гетерогенного катализатора.

II. Системы и реакторы гидропереработки с кипящим слоем.

На фиг. 2A-D схематически представлены неограничивающие примеры систем и реакторов гидро-

переработки с кипящим слоем, используемых для гидропереработки углеводородного сырья, такого как тяжелая нефть, которые могут быть обогащены с использованием двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Следует отметить, что пример систем и реакторов гидропереработки с кипящим слоем может включать промежуточную сепарацию, интегрированную гидроочистку и/или интегрированный гидрокрекинг.

На фиг. 2А схематически показан реактор 10 гидропереработки с кипящим слоем, используемый в системе гидрокрекинга LC-Fining, разработанной C-E Lummus. Реактор 10 с кипящим слоем включает впускное отверстие 12 в придонной части, через которое вводится сырье 14 и сжатый газообразный водород 16, и выпускное отверстие 18 в верхней части, через которое отводится гидропереработанный материал 20.

Реактор 10 также включает зону 22 разуплотненного катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 24, который поддерживается в разуплотненном или псевдооживленном состоянии против действия силы тяжести восходящим движением жидких углеводородов и газа (схематически показанного в виде пузырьков 25) через реактор 10 с кипящим слоем. Нижний конец зоны 22 разуплотненного катализатора ограничен распределительной сетчатой плитой 26, которая отделяет зону 22 разуплотненного катализатора от нижней свободной зоны 28 гетерогенного катализатора, расположенной между донной частью реактора 10 с кипящим слоем и распределительной сетчатой плитой 26. Распределительная сетчатая плита 26 выполнена с возможностью распределения газообразного водорода и углеводородов равномерно по всему реактору и предотвращает падение гетерогенного катализатора 24 под действием силы тяжести в нижнюю свободную зону 28 гетерогенного катализатора. Верхним концом зоны 22 разуплотненного катализатора является высота, на которой направленная вниз сила тяжести начинает становиться равной или превышает подъемную силу восходящего движения сырья и газа через реактор 10 с кипящим слоем, когда гетерогенный катализатор 24 достигает заданного уровня разуплотнения или отделения. Над зоной 22 разуплотненного катализатора находится верхняя свободная зона 30 гетерогенного катализатора.

Углеводороды и другие материалы в реакторе 10 с кипящим слоем непрерывно рециркулируют из верхней свободной зоны 30 гетерогенного катализатора в нижнюю свободную зону 28 гетерогенного катализатора посредством рециркуляционного канала 32, расположенного в центре реактора 10 с кипящим слоем и соединенного с эбуляционным насосом 34 в донной части реактора 10 с кипящим слоем. В верхней части рециркуляционного канала 32 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 36, через которую сырье выводится из верхней свободной зоны 30 гетерогенного катализатора. Материал, увлекаемый вниз через рециркуляционный канал 32, входит в нижнюю свободную зону 28 катализатора и после этого проходит вверх через распределительную сетчатую плиту 26 и в зону 22 разуплотненного катализатора, где он смешивается со свежедобавленным сырьем 14 и газообразным водородом 16, поступающим в реактор 10 с кипящим слоем 10 через впускное отверстие 12. Непрерывная циркуляция смешанных материалов вверх через реактор 10 с кипящим слоем эффективно сохраняет гетерогенный катализатор 24 в разуплотненном или псевдооживленном состоянии в зоне 22 разуплотненного катализатора, минимизирует эффект каналирования, регулирует скорости реакции и поддерживает теплоту, выделяемую в экзотермических реакциях гидрирования, на безопасном уровне.

Свежий гетерогенный катализатор 24 вводится в реактор 10 с кипящим слоем, например, в зону 22 разуплотненного катализатора, через впускную трубку 38 катализатора, которая проходит через верхнюю часть реактора 10 с кипящим слоем непосредственно в зону 22 разуплотненного катализатора. Отработанный гетерогенный катализатор 24 отводится из зоны 22 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 40 катализатора, которая проходит из нижнего конца зоны 22 разуплотненного катализатора через распределительную сетчатую плиту 26 и в донную часть реактора 10 с кипящим слоем. Следует иметь в виду, что выпускная трубка 40 катализатора не способна дифференцировать полностью отработанный катализатор, частично отработанный, но активный катализатор, и свежедобавленный катализатор, так что случайное распределение гетерогенного катализатора 24 обычно отводится из реактора 10 с кипящим слоем в качестве "отработанного" катализатора.

Обогащенный материал 20, отводимый из реактора 10 с кипящим слоем, может вводиться в сепаратор 42 (например, горячий сепаратор, промежуточный дифференциальный сепаратор давления или перегонную колонну). Сепаратор 42 отделяет одну или более летучих фракций 46 от нелетучей фракции 48.

На фиг. 2В схематически показан реактор 110 с кипящим слоем, используемый в системе гидрокрекинга H-Oil, разработанной Hydrocarbon Research Incorporated и лицензированной в настоящее время Axens. Реактор 110 с кипящим слоем включает впускной патрубок 112, через который вводится тяжелое нефтяное сырье 114 и сжатый газообразный водород 116, и выпускной патрубок 118 в верхней части, через который отводится обогащенный материал 120. Зона 122 разуплотненного катализатора, содержащая гетерогенный катализатор 124, ограничена распределительной сетчатой плитой 126, которая отделяет зону 122 разуплотненного катализатора от нижней свободной зоны 128 катализатора между донной частью реактора 110 и распределительной сетчатой плитой 126, и верхним концом 129, который определяет приблизительную границу между зоной 122 разуплотненного катализатора и верхней свободной зоной 130 катализатора. Пунктирная граничная линия 131 схематически иллюстрирует приблизительный

уровень гетерогенного катализатора 124, когда он не находится в разуплотненном или псевдооживленном состоянии.

Материалы непрерывно рециркулируют в реакторе 110 по рециркуляционному каналу 132, соединенному с эбуляционным насосом 134, расположенным снаружи реактора 110. Материалы увлекаются через воронкообразную рециркуляционную чашу 136 из верхней свободной зоны 130 катализатора. Рециркуляционная чаша 136 имеет спиралевидную форму, которая помогает отделять пузырьки 125 водорода от рециркулирующего материала 132, чтобы предотвратить кавитацию эбуляционного насоса 134. Рециркулирующий материал 132 поступает в нижнюю свободную зону 128 катализатора, где он смешивается со свежим сырьем 116 и газообразным водородом 118, и смесь проходит через распределительную сетчатую плиту 126 в зону 122 разуплотненного катализатора. Свежий катализатор 124 вводится в зону 122 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 136 катализатора, и отработанный катализатор 124 отводится из зоны 122 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 140 катализатора.

Основным отличием между реактором 110 с кипящим слоем H-Oil и реактором 10 с кипящим слоем LC-Fining является местоположение эбуляционного насоса. Эбуляционный насос 134 в реакторе 110 H-Oil расположен снаружи от реакционной камеры. Рециркулирующее сырье вводится через рециркуляционное отверстие 141 рециркуляции в донной части реактора 110. Рециркуляционное отверстие 141 включает распределитель 143, который способствует равномерному распределению материалов в нижней свободной зоне 128 катализатора. Показано, что обогащенный материал 120 направляется в сепаратор 142, который отделяет одну или более летучих фракций 146 от нелетучей фракции 148.

На фиг. 2С схематически проиллюстрирована система 200 гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем. Система 200 гидропереработки, примером которой является установка гидропереработки LC-Fining, может включать три реактора 210 с кипящим слоем, работающих последовательно для обогащения сырья 214. Сырье 214 вводится в первый реактор 210а с кипящим слоем вместе с газообразным водородом 216, и то и другое проходит через соответствующие нагреватели перед поступлением в реактор. Обогащенный материал 220а из первого реактора 210а с кипящим слоем вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 во второй реактор 210b с кипящим слоем. Обогащенный материал 220b из второго реактора 210b с кипящим слоем вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 в третий реактор 210с с кипящим слоем.

Следует понимать, что один или большее число промежуточных сепараторов может необязательно быть расположено между первым и вторым реакторами 210а, 210b и/или вторым и третьим реакторами 210b, 210с, для удаления более низкокипящих фракций и газов из нелетучей фракции, содержащей жидкие углеводороды и оставшиеся диспергированные частицы металсульфидного катализатора. Может быть желательно удалить низшие алканы, такие как гексаны и гептаны, которые являются ценными топливными продуктами, но плохими растворителями для асфальтенов. Удаление летучих материалов между несколькими реакторами увеличивает образование ценных продуктов и повышает растворимость асфальтенов в жидкой фракции углеводородов, подаваемой в находящийся ниже по потоку реактор (реакторы). И то и другое повышают эффективность всей системы гидропереработки.

Обогащенный материал 220с из третьего реактора 210с с кипящим слоем направляется в высокотемпературный сепаратор 242а, который разделяет летучие и нелетучие фракции. Летучая фракция 246а проходит через теплообменник 250, который подогревает газообразный водород 216 перед введением в первый реактор 210а с кипящим слоем. Немного охлажденная летучая фракция 246а направляется в среднетемпературный сепаратор 242b, который отделяет оставшуюся летучую фракцию 246b от полученной жидкой фракции 248b, которая образуется в результате охлаждения теплообменником 250. Оставшаяся летучая фракция 246b направляется ниже по потоку в низкотемпературный сепаратор 242с для дальнейшего разделения на газообразную фракцию 252с и дегазированную жидкую фракцию 248с.

Жидкая фракция 248а из высокотемпературного сепаратора 242а направляется вместе с полученной жидкой фракцией 248b из среднетемпературного сепаратора 242b в сепаратор низкого давления 242d, который отделяет богатый водородом газ 252d от дегазированной жидкой фракции 248d, которая затем смешивается с дегазированной жидкой фракцией 248с из низкотемпературного сепаратора 242с и разделяется на фракции продуктов. Газообразную фракцию 252с из низкотемпературного сепаратора 242с очищают в отходящий газ, продувочный газ и газообразный водород 216. Газообразный водород 216 сжимают, смешивают с подпиточным газообразным водородом 216а, и либо пропускают через теплообменник 250 и вводят в первый реактор 210а с кипящим слоем вместе с сырьем 216, либо вводят непосредственно во второй и третий реакторы с кипящим слоем 210b и 210с.

На фиг. 2D схематически проиллюстрирована система 200 гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем, аналогичная системе, изображенной на фиг. 2С, но показывающая промежуточный сепаратор 221, расположенный между вторым и третьим реакторами 210b, 210с (хотя промежуточный сепаратор 221 может быть расположен между первым и вторым реакторами 210а, 210b). Как проиллюстрировано, выходящий поток из реактора 210b второй ступени выходит в промежуточный сепаратор 221, который может быть высокотемпературным сепаратором высокого давления. Жидкая фракция из сепаратора 221 объединяется с частью рециркулирующего водорода из линии 216 и затем поступает в реактор 210с третьей ступени. Паровая фракция из промежуточного сепаратора

ратора 221 обходит реактор 210с третьей ступени, смешивается с выходящим потоком из реактора 210с третьей ступени, и затем поступает в высокотемпературный сепаратор 242а высокого давления.

Это позволяет более легким, более насыщенным компонентам, образованным в реакторах первых двух ступеней, обходить реактор 210с третьей ступени. Преимуществами этого являются: (1) сниженная паровая нагрузка на реактор третьей ступени, что увеличивает объем использования реактора третьей ступени для конверсии остающихся тяжелых компонентов, и (2) пониженная концентрация компонентов "антирастворителя" (насыщенных углеводородов), которые могут дестабилизировать асфальтены в реакторе 210с третьей ступени.

В предпочтительных вариантах осуществления системы гидропереработки сконфигурированы и эксплуатируются таким образом, чтобы стимулировать реакции гидрокрекинга, а не просто гидроочистку, которая является менее жесткой формой гидропереработки. Гидрокрекинг включает разрушение молекулярных связей углерод-углерод, например, снижение молекулярной массы более крупных молекул углеводородов и/или размыкание цикла ароматических соединений. Гидроочистка, с другой стороны, включает в себя, главным образом, гидрирование ненасыщенных углеводородов, с минимальным разрушением молекулярных связей углерод-углерод или без такового. Чтобы стимулировать гидрокрекинг, а не просто реакции гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работают при температуре в диапазоне от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C), предпочтительно работают при давлении в диапазоне от примерно 1000 фунт/кв. дюйм изб. (6,9 МПа) до примерно 3000 фунт/кв. дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от примерно 1500 фунт/кв. дюйм изб. (10,3 МПа) до примерно 2500 фунт/кв. дюйм изб. (17,2 МПа), и предпочтительно работают при объемной скорости (например, часовой объемной скорости жидкости, или LHSV, определяемой как отношение объема подачи к объему реактора в час) в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,45, более предпочтительно в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,35 ч⁻¹. Различие между гидрокрекингом и гидроочисткой также может быть выражено в показателях конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к значительной степени конверсии более высококипящих углеводородов в более низкокипящие углеводороды, тогда как гидроочистка - нет). Системы гидропереработки, описанные в настоящем изобретении, могут приводить к конверсии кубовых остатков в диапазоне от примерно 40 до примерно 90, предпочтительно в диапазоне от примерно 55 до примерно 80%. Предпочтительный диапазон степени конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различий в сложности переработки между сырьем различного типа. Как правило, конверсия будет по меньшей мере примерно на 5, предпочтительно, по меньшей мере, примерно на 10% выше, чем в случае работы реактора с кипящим слоем до его обогащения с использованием описанной здесь двойной каталитической системы.

III. Обогащение реактора гидропереработки с кипящим слоем На фиг. 3 представлена блок-схема, которая иллюстрирует пример способа обогащения реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы для гидропереработки сырья нестандартного качества и работы с сырьем нестандартного качества. В частности, на фиг. 3 проиллюстрирован способ, включающий: (1) исходную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья с исходной скоростью образования конвертированных продуктов; (2) добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с образованием реактора с обогащенным кипящим слоем, имеющего двойную каталитическую систему, состоящую из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для периодической гидропереработки сырья, содержащего один или несколько видов сырья нестандартного качества (например, тяжелой нефти более низкого качества и/или сырьевой смеси более низкого качества), при сохранении скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и исходная скорость.

Согласно некоторым вариантам осуществления гетерогенный катализатор, используемый при исходной работе реактора с кипящим слоем с исходной скоростью образования конвертированных продуктов, представляет собой коммерчески доступный катализатор, который обычно используется в реакторах с кипящим слоем. Для достижения максимальной эффективности исходная скорость образования конвертированных продуктов может быть преимущественно получена при жесткости реактора, при которой образование осадка и загрязнение поддерживаются в допустимых пределах. Гидропереработка нестандартного сырья более низкого качества без обогащения реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы может, соответственно, привести к избыточному образованию осадка и нежелательному загрязнению оборудования, что в иных случаях потребует более частого отключения и очистки реактора гидропереработки и связанного оборудования, такого как трубы, башни, фильтры, нагреватели, гетерогенный катализатор и/или сепарационное оборудование.

Для того чтобы противостоять тенденции сырья нестандартного качества к увеличению образования осадка, загрязнению оборудования и необходимости в более частых остановках и техническом обслуживании, реактор с кипящим слоем обогащают для начала использования двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного ката-

лизатора.

В некоторых вариантах осуществления работа реактора с обогащенным кипящим слоем включает гидропереработку сырьевой смеси более низкого качества, содержащей исходное тяжелое нефтяное сырье (или тяжелую нефть сопоставимого качества) и по меньшей мере 5, или по меньшей мере 10, или по меньшей мере 20, или по меньшей мере 30, или по меньшей мере 40% тяжелой нефти более низкого качества (или сырья нестандартного качества), и вплоть до 100, 90, 80, 70, 60 или 50%.

В некоторых вариантах осуществления работа реактора с обогащенным кипящим слоем включает гидропереработку тяжелой нефти более низкого качества вместо исходного тяжелого нефтяного сырья. В качестве примера, тяжелая нефть более низкого качества, которая смешана с исходным тяжелым нефтяным сырьем или подвергается гидропереработке вместо него, содержит по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, битума нефтеносных песков, остатка процессов нефтепереработки, кубовых остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), кубовых остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), кубовых остатков горячего сепаратора, пека или вакуумных остатков.

Работа реактора с обогащенным кипящим слоем для поддержания или повышения исходной скорости образования конвертированных продуктов может включать работу при той же или повышенной жесткости, даже если гидропереработке подвергается сырье нестандартного качества, по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем. Повышенная жесткость может включать работу при более высокой температуре, повышенную конверсию и/или повышенную пропускную способность, чем при исходной работе в исходных условиях.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация обогащенного реактора в условиях повышенной жесткости включает повышение рабочей температуры реактора с обогащенным кипящим слоем номинально по меньшей мере примерно на 2,5 или по меньшей мере примерно на 5, по меньшей мере примерно на 7,5 или по меньшей мере примерно на 10, или по меньшей мере примерно на 15°C, чем при работе в исходных условиях.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация обогащенного реактора с повышенной конверсией включает увеличение конверсии реактора с обогащенным кипящим слоем по меньшей мере примерно на 1 или по меньшей мере примерно на 5, или по меньшей мере примерно на 10, или по меньшей мере примерно на 15%, чем при работе в исходных условиях.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация обогащенного реактора с повышенной пропускной способностью включает увеличение пропускной способности реактора с обогащенным кипящим слоем по меньшей мере примерно на 2,5 или по меньшей мере примерно на 5, или по меньшей мере примерно на 10, или по меньшей мере примерно на 15, или по меньшей мере примерно на 20% (например, 24%), чем при работе в исходных условиях.

Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть получены отдельно и затем добавлены в реактор с кипящим слоем при образовании двойной каталитической системы. В качестве альтернативы или дополнительно, по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора может быть образована *in situ* в реакторе с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора эффективно формируются *in situ* во всем объеме тяжелого нефтяного сырья. Это может быть достигнуто путем первоначального смешивания предшественника катализатора во всем объеме тяжелого нефтяного сырья с образованием кондиционированного сырья и соответствующего нагревания кондиционированного сырья для разложения предшественника катализатора и начала или создания условий для взаимодействия каталитического металла с серой в тяжелой нефти, и/или при добавлении в тяжелую нефть с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

Предшественник катализатора может быть растворимым в нефти и может иметь температуру разложения в диапазоне от примерно 100°C (212°F) до примерно 350°C (662°F), или в диапазоне от примерно 150°C (302°F) до примерно 300°C (572°F), или в диапазоне от примерно 175°C (347°F) до примерно 250°C (482°F). Примеры предшественников катализатора включают металлоорганические комплексы или соединения, в частности, растворимые в нефти соединения или комплексы переходных металлов и органических кислот, имеющие достаточно высокую температуру или диапазон температур разложения, чтобы избежать существенного разложения при смешивании с тяжелым нефтяным сырьем в подходящих условиях смешивания. При смешивании предшественника катализатора с углеводородным нефтяным разбавителем предпочтительно поддерживать разбавитель при температуре, ниже которой происходит значительное разложение предшественника катализатора. Специалист в данной области техники, следуя настоящему описанию, может выбрать температурный профиль смешивания, который приводит к глубокому смешиванию выбранной композиции предшественника без значительного разложения до образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

Пример предшественника катализатора включает без ограничения, молибден-2-этилгексаноат, октоат молибдена, нафтенат молибдена, нафтенат ванадия, октоат ванадия, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил ванадия и пентакарбонил железа. Другие предшественники катализатора включают соли молибдена, содержащие множество катионных атомов молибдена и множество карбоксилатных анионов из

по меньшей мере 8 атомов углерода и которые являются по меньшей мере одним из (а) ароматических, (b) алициклических или (c) разветвленных, ненасыщенных и алифатических. В качестве примера, каждый карбоксилатный анион может иметь от 8 до 17 атомов углерода или от 11 до 15 атомов углерода. Примеры карбоксилатных анионов, которые соответствуют по меньшей мере одной из вышеуказанных категорий, включают карбоксилатные анионы, полученные из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, герановой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты), и их сочетаний.

В других вариантах осуществления карбоксилатные анионы для использования при получении нефтерастворимых, термически стабильных соединений-предшественников молибденового катализатора получают из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, герановой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты), 10-ундециеновой кислоты, додекановой кислоты, и их сочетаний. Было обнаружено, что предшественники молибденовых катализаторов, полученные с использованием карбоксилатных анионов, полученных из

вышеуказанных карбоновых кислот, обладают повышенной термостойкостью.

Предшественники катализатора с повышенной термостойкостью могут иметь первую температуру разложения, превышающую 210, превышающую примерно 225, превышающую примерно 230, превышающую примерно 240, превышающую примерно 275, или превышающую примерно 290°C. Такие предшественники катализатора могут иметь максимальную температуру разложения, превышающую 250, или превышающую примерно 260, или превышающую примерно 270, или превышающую примерно 280, или превышающую примерно 290, или превышающую примерно 330°C.

Специалист в данной области техники, следуя настоящему описанию, может выбрать температурный профиль смешивания, который приводит к глубокому смешиванию выбранной композиции предшественника без значительного разложения до образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

Поскольку в объеме изобретения находится прямое смешивание композиции предшественника катализатора с тяжелым нефтяным сырьем, в таких случаях должно быть уделено внимание смешиванию компонентов в течение времени, достаточного для тщательного смешивания композиции предшественника с сырьем до того, как будет иметь место значительное разложение композиции предшественника. Например, в патенте США № 557 8197, выданном Суг et al., описание которого включено посредством ссылки, описан способ, в котором 2-этилгексаноат молибдена смешивают с битумным остатком вакуумной колонны в течение 24 ч перед нагреванием полученной смеси в реакционной емкости с образованием соединения катализатора и осуществлением гидрокрекинга (см. столбец 10, строки 4-43). Хотя 24 ч смешивание в экспериментальных условиях может быть полностью приемлемо, такое длительное время смешивания делает некоторые промышленные операции чрезмерно дорогостоящими. Для обеспечения тщательного смешивания предшественника катализатора в тяжелой нефти перед нагреванием с образованием активного катализатора осуществляют несколько этапов смешивания с различным смесительным оборудованием до нагревания кондиционированного сырья. Оно может включать один или более встраиваемый смеситель с малым усилием сдвига, за которым следует один или более смеситель с высоким усилием сдвига, за которым идет уравнивательный резервуар и насосно-циркуляционная система, а затем один или более многоступенчатый насос высокого давления, используемый для сжатия сырьевого потока перед введением его в реактор гидропереработки.

В некоторых вариантах осуществления кондиционированное сырье предварительно нагревают с помощью нагревательного устройства перед введением в реактор гидропереработки, чтобы образовать по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.

В других вариантах осуществления кондиционированное сырье нагревается или дополнительно нагревается в реакторе гидропереработки, чтобы образовать по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть образованы в многостадийном процессе. Например, композиция нефтерастворимого предшественника катализатора может быть предварительно смешана с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника. Примеры подходящих углеводородных разбавителей включают без ограничения вакуумный газойль (который обычно имеет номинальный интервал кипения 360-524°C (680-975°F)), декантат или рецикловый газойль (который обычно имеет номинальный интервал кипения 360-550°C (680-1022°F)) и газойль (который обычно имеет номинальный интервал кипения 200-360°C (392-680°F)), часть тяжелого нефтяного сырья и другие углеводороды, которые номинально кипят при температуре, превышающей примерно 200°C.

Отношение предшественника катализатора к углеводородному нефтяному разбавителю, используемое для получения разбавленной смеси предшественника, может находиться в диапазоне от примерно 1:500 до примерно 1:1, или в диапазоне от примерно 1:150 до примерно 1:2, или в диапазоне от примерно

1:100 до примерно 1:5 (например, 1:100, 1:50, 1:30 или 1:10).

Количество каталитического металла (например, молибдена) в разбавленной смеси предшественника предпочтительно находится в диапазоне от примерно 100 до примерно 7000 ч/млн по массе разбавленной смеси предшественника, более предпочтительно в диапазоне от примерно 300 до примерно 4000 ч/млн по массе разбавленной смеси предшественника.

Предшественник катализатора преимущественно смешивают с углеводородным разбавителем ниже температуры, при которой разлагается значительная часть композиции предшественника катализатора. Смешивание может осуществляться при температуре в диапазоне от примерно 25°C (77°F) до примерно 250°C (482°F), или в диапазоне от примерно 50°C (122°F) до примерно 200°C (392°F), или в диапазоне от примерно 75°C (167°F) до примерно 150°C (302°F) для образования разбавленной смеси предшественника. Температура, при которой образуется разбавленная смесь предшественника, может зависеть от температуры разложения и/или других характеристик предшественника катализатора, который используется, и/или характеристик углеводородного разбавителя, например, вязкости.

Композиция предшественника предпочтительно смешивается с углеводородным нефтяным разбавителем в течение периода времени в диапазоне от примерно 0,1 с до примерно 5 мин, или в диапазоне от примерно 0,5 с до примерно 3 мин, или в диапазоне от примерно 1 с до примерно 1 мин. Фактическое время смешивания зависит, по меньшей мере частично, от температуры (т.е. которая влияет на вязкость текучих сред) и интенсивности смешивания. Интенсивность смешивания зависит, по меньшей мере частично, от числа стадий, например, для встроенного статического смесителя.

Предварительное смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая затем смешивается с тяжелым нефтяным сырьем, значительно способствует тщательному и глубокому смешиванию предшественника катализатора с сырьем, в частности, в относительно короткий период времени, требуемый для крупномасштабных промышленных операций. Образование разбавленной смеси предшественника сокращает общее время смешивания за счет (1) снижения или устранения различий в растворимости между более полярным предшественником катализатора и более гидрофобным тяжелым нефтяным сырьем, (2) снижения или устранения различий в реологии между предшественником катализатора и тяжелым нефтяным сырьем, и/или (3) разрушения молекул предшественника катализатора с образованием растворенного вещества в углеводородном разбавителе, которое более легко диспергируется в тяжелом нефтяном сырье.

Разбавленную смесь предшественника затем объединяют с тяжелым нефтяным сырьем и смешивают в течение достаточного времени и таким образом, чтобы диспергировать предшественник катализатора в сырье с образованием кондиционированного сырья, в котором предшественник катализатора тщательно смешан с тяжелой нефтью до термического разложения и образования активных частиц металлсульфидного катализатора. Для получения достаточного смешивания предшественника катализатора в тяжелом нефтяном сырье, разбавленную смесь предшественника и тяжелое нефтяное сырье преимущественно смешивают в течение периода времени в диапазоне от примерно 0,1 с до примерно 5 мин, или в диапазоне от примерно 0,5 с до примерно 3 мин, или в диапазоне от примерно 1 с до примерно 3 мин. Увеличение интенсивности и/или энергии сдвига процесса смешивания обычно сокращает время, необходимое для осуществления тщательного смешивания.

Примеры смесительного устройства, которое может быть использовано для осуществления тщательного смешивания предшественника катализатора и/или разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью включают без ограничения высокосдвиговое смешивание, такое как смешивание, создаваемое в сосуде с пропеллерной или турбинной мешалкой; несколько статических встроенных смесителей; несколько статических встроенных смесителей в сочетании с встроенными высокосдвиговыми смесителями; несколько статических встроенных смесителей в сочетании с высокосдвиговыми смесителями с последующим уравнивающим резервуаром; сочетания вышеуказанного с последующими одним или более многоступенчатых центробежных насосов; и один или более многоступенчатых центробежных насосов. Согласно некоторым вариантам осуществления скорее непрерывное, чем периодическое смешивание может быть осуществлено с использованием высокомоощных насосов, имеющих несколько камер, в которых композиция предшественника катализатора и тяжелое нефтяное сырье перемешиваются и смешиваются как часть самого процесса работы насоса. Вышеуказанное смесительное устройство может также использоваться для процесса предварительного смешивания, рассмотренного выше, в котором предшественник катализатора смешивается с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника катализатора.

В случае тяжелого нефтяного сырья, которое является твердым или чрезвычайно вязким при комнатной температуре, такое сырье может быть предпочтительно нагрето для того, чтобы размягчить его и образовать сырье, имеющее в достаточной степени низкую вязкость, чтобы обеспечить хорошее смешивание нефтерастворимого предшественника катализатора в композиции сырья. Как правило, понижение вязкости тяжелого нефтяного сырья будет уменьшать время, необходимое для осуществления тщательного и однородного перемешивания композиции нефтерастворимого предшественника в сырье.

Тяжелое нефтяное сырье и предшественник катализатора и/или разбавленную смесь предшественника преимущественно смешивают при температуре в диапазоне от примерно 25°C (77°F) до примерно

350°C (662°F), или в диапазоне от примерно 50°C (122°F) до примерно 300°C (572°F), или в диапазоне от примерно 75°C (167°F) до примерно 250°C (482°F) для получения кондиционированного сырья.

В случае, когда предшественник катализатора смешивают непосредственно с тяжелым нефтяным сырьем без предварительного образования разбавленной смеси предшественника, может быть предпочтительно смешивать предшественник катализатора и тяжелое нефтяное сырье ниже температуры, при которой значительная часть композиции предшественника катализатора разлагается. Однако, в том случае, когда предшественник катализатора предварительно смешивают с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая затем смешивается с тяжелым нефтяным сырьем, может быть допустимо для тяжелого нефтяного сырья иметь температуру на уровне или выше температуры разложения предшественника катализатора. Это связано с тем, что углеводородный разбавитель экранирует отдельные молекулы предшественника катализатора и предотвращает их агрегирование с образованием более крупных частиц, временно изолирует молекулы предшественника катализатора от воздействия тепла тяжелой нефти во время смешивания и способствует достаточно быстрому диспергированию молекул предшественника катализатора во всем объеме нефтяного сырья перед разложением с высвобождением металла. Кроме того, может быть необходимо дополнительное нагревание сырья для высвобождения сероводорода из серосодержащих молекул в тяжелой нефти для формирования частиц металлсульфидного катализатора. Таким образом, постепенное разбавление предшественника катализатора позволяет получить высокий уровень диспергирования в тяжелом нефтяном сырье, что приводит к образованию высокодиспергированных частиц металлсульфидного катализатора, даже когда сырье имеет температуру выше температуры разложения предшественника катализатора.

После того как предшественник катализатора хорошо перемешан во всем объеме тяжелой нефти с получением кондиционированного сырья, данную композицию далее нагревают, чтобы вызвать разложение предшественника катализатора для высвобождения из него каталитического металла, вызывают или создают условия для его взаимодействия с серой внутри и/или добавляют к тяжелой нефти и формируют активные частицы металлсульфидного катализатора. Металл из предшественника катализатора может сначала образовать оксид металла, который далее взаимодействует с серой в тяжелой нефти с получением на выходе соединения сульфида металла, которое образует конечный активный катализатор. В том случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает достаточное или избыточное количество серы, конечный активный катализатор может быть образован *in situ* путем нагревания тяжелого нефтяного сырья до температуры, достаточной для высвобождения из него серы. В некоторых случаях сера может высвобождаться при той же температуре, при которой разлагается композиция предшественника. В других случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры.

Если предшественник катализатора тщательно перемешан по всему объему тяжелой нефти, - по меньшей мере значительная часть высвобождаемых ионов металла будет достаточно защищена или экранирована от других ионов металлов, благодаря чему они смогут образовать молекулярно-диспергированный катализатор при взаимодействии с серой с образованием металлсульфидного соединения. В других обстоятельствах может иметь место незначительная агрегация, дающая частицы катализатора коллоидного размера. Однако считается, что при тщательном смешивании предшественника катализатора по всему объему сырья до термического разложения предшественника катализатора могут быть получены отдельные молекулы катализатора, а не коллоидные частицы. Простое смешивание при отсутствии достаточного перемешивания предшественника катализатора с сырьем обычно вызывает образование крупных агрегированных металлсульфидных соединений, которые имеют микронный размер или крупнее.

Для образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора кондиционированное сырье нагревают до температуры в диапазоне от примерно 275°C (527°F) до примерно 450°C (842°F), или в диапазоне от примерно 310°C (590°F) до примерно 430°C (806°F), или в диапазоне от примерно 330°C (626°F) до примерно 410°C (770°F).

Исходная концентрация каталитического металла, создаваемая диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, может находиться в диапазоне от примерно 1 до примерно 500 ч/млн по массе тяжелого нефтяного сырья, или в диапазоне от примерно 5 до примерно 300 ч/млн, или в диапазоне от примерно 10 до примерно 100 ч/млн. Катализатор может становиться более концентрированным по мере того, как летучие фракции удаляются из фракции кубового остатка.

В том случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает значительное количество асфальтеновых молекул, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут преимущественно быть ассоциированы или оставаться в непосредственной близости к асфальтеновым молекулам. Асфальтеновые молекулы могут иметь большее сродство к частицам металлсульфидного катализатора, поскольку асфальтеновые молекулы обычно являются более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды, содержащиеся в тяжелой нефти. Поскольку частицы металлсульфидного катализатора имеют тенденцию быть очень гидрофильными, отдельные частицы или молекулы будут стремиться мигрировать к более гидрофильным фрагментам или молекулам в тяжелом нефтяном сырье.

В то время как высокополярная природа частиц металлсульфидного катализатора вызывает или позволяет им ассоциироваться с молекулами асфальтена, существует общая несовместимость между высо-

кополярными соединениями катализатора и гидрофобной тяжелой нефтью, что делает необходимым вышеупомянутое глубокое или тщательное перемешивание композиции предшественника катализатора в тяжелой нефти перед разложением и образованием активных частиц катализатора. Поскольку соединения металлического катализатора являются высокополярными, они не могут эффективно диспергироваться в тяжелой нефти при непосредственном добавлении к ней. С практической точки зрения, образование более мелких активных частиц катализатора приводит к большему числу частиц катализатора, которые дают более равномерно распределенные центры катализатора по всему объему тяжелой нефти.

IV. Реактор с обогащенным кипящим слоем.

На фиг. 4 схематически проиллюстрирован пример системы 400 гидропереработки с обогащенным кипящим слоем, которая может быть использована в описываемых способах и системах. Система 400 гидропереработки с кипящим слоем включает в себя реактор 430 с обогащенным кипящим слоем и горячий сепаратор 404 (или другой сепаратор, такой как перегонная колонна). Для получения реактора 430 с обогащенным кипящим слоем предшественник 402 катализатора сначала предварительно смешивают с углеводородным разбавителем 404 в одном или более смесителях 406 с образованием смеси 409 предшественника катализатора. Смесь 409 предшественника катализатора добавляют в сырье 408 и смешивают с сырьем в одном или более смесителях 410 с образованием кондиционированного сырья 411. Кондиционированное сырье подают в уравнивательный резервуар 412 с циркуляционным насосом 414, чтобы вызвать дополнительное перемешивание и диспергирование предшественника катализатора в кондиционированном сырье.

Кондиционированное сырье из уравнивательного резервуара 412 сжимается одним или несколькими насосами 416, пропускается через предварительный нагреватель 418 и подается в реактор 430 с кипящим слоем вместе с сжатым газообразным водородом 420 через впускное отверстие 436, расположенное по месту или вблизи донной части реактора 430 с кипящим слоем. Тяжелый нефтяной материал 426 в реакторе 430 с кипящим слоем содержит диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, схематически изображенные как частицы 424 катализатора.

Тяжелое нефтяное сырье 408 может содержать любое желаемое сырье на основе ископаемого топлива и/или его фракцию, включая, без ограничения, одно или более из следующего: тяжелая сырая нефть, битум нефтеносных песков, отстой кубовых фракций сырой нефти, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, каменноугольный деготь, сжиженный уголь и другие фракции кубовых остатков. В некоторых вариантах осуществления тяжелое нефтяное сырье 408 может включать значительную долю высококипящих углеводородов (т.е. номинально с температурой на уровне 343°C (650°F) или выше, в частности номинально с температурой примерно 524°C (975°F) или выше) и/или асфальтенов. Асфальтены представляют собой сложные углеводородные молекулы, которые имеют относительно низкое отношение водорода к углероду, что является результатом значительного числа конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми боковыми цепями (см. фиг. 1). Прослойки, состоящие из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, удерживаются вместе гетероатомами, такими как сера или азот, и/или полиметиленовыми мостиками, простыми тиоэфирными связями и ванадиевыми и никелевыми комплексами. Асфальтеновая фракция также имеет более высокое содержание серы и азота, чем сырая нефть или остальные вакуумные кубовые остатки, и она также имеет более высокие концентрации углеродобразующих соединений (т.е. соединений, которые образуют предшественники кокса и осадок).

Реактор 430 с кипящим слоем кроме того включает в себя зону 442 разуплотненного катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 444. Нижняя свободная зона 448 гетерогенного катализатора расположена ниже зоны 442 разуплотненного катализатора, и верхняя свободная зона 450 гетерогенного катализатора расположена выше зоны 442 разуплотненного катализатора. Диспергированные частицы 424 металлсульфидного катализатора диспергированы по всему материалу 426 в реакторе 430 с кипящим слоем, включая зону 442 разуплотненного катализатора, свободные зоны 448, 450, 452 гетерогенного катализатора, тем самым являясь доступными для стимулирования реакций обогащения в пределах того, что представляют собой свободные зоны катализатора в реакторе с кипящим слоем до обогащения с включением двойной каталитической системы.

Чтобы стимулировать гидрокрекинг, а не просто реакции гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работают при температуре в диапазоне от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C), предпочтительно работают при давлении в диапазоне от примерно 1000 фунт/кв. дюйм изб. (6,9 МПа) до примерно 3000 фунт/кв. дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от примерно 1500 фунт/кв. дюйм изб. (10,3 МПа) до примерно 2500 фунт/кв. дюйм изб. (17,2 МПа), и предпочтительно работают при объемной скорости (LHSV) в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,45, более предпочтительно в диапазоне от примерно 0,15 до примерно 0,35 ч⁻¹. Различие между гидрокрекингом и гидроочисткой также может быть выражено в показателях конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к значительной степени конверсии более высококипящих углеводородов в более низкокипящие углеводороды, тогда как гидроочистка - нет). Системы гидропереработки, описанные в настоящем изобретении, могут приводить к конверсии кубовых остатков в диапазоне от примерно

40 до примерно 90, предпочтительно в диапазоне от примерно 55 до примерно 80%. Предпочтительный диапазон степени конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различий в сложности переработки между сырьем различного типа. Как правило, конверсия будет по меньшей мере примерно на 5, предпочтительно, по меньшей мере, примерно на 10% выше, чем в случае работы реактора с кипящим слоем до его обогащения с использованием описанной здесь двойной каталитической системы.

Материал 426 в реакторе 430 с кипящим слоем непрерывно рециркулирует из верхней свободной зоны 450 гетерогенного катализатора в нижнюю свободную зону 448 гетерогенного катализатора посредством рециркуляционного канала 452, соединенного с эбуляционным насосом 454. В верхней части рециркуляционного канала 452 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 456, через которую материал 426 выводится из верхней свободной зоны 450 гетерогенного катализатора. Рециркулированный материал 426 смешивается со свежим кондиционированным сырьем 411 и газообразным водородом 420.

Свежий гетерогенный катализатор 444 вводится в реактор 430 с кипящим слоем через впускную трубку 458 катализатора, и отработанный гетерогенный катализатор 444 отводится через выпускную трубку 460 катализатора. В то время как выпускная трубка 460 катализатора не способна дифференцировать полностью отработанный катализатор, частично отработанный, но активный катализатор, и свежий катализатор, существование диспергированных частиц 424 металлсульфидного катализатора обеспечивает дополнительную каталитическую активность в зоне 442 разуплотненного катализатора, рециркуляционном канале 452 и в нижней и верхней свободных зонах 448, 450 гетерогенного катализатора. Добавление водорода в углеводороды вне гетерогенного катализатора 444 минимизирует образование осадка и предшественников кокса, которые часто обеспечивают дезактивацию гетерогенного катализатора.

Реактор 430 с кипящим слоем кроме того включает в себя выпускное отверстие 438 по месту или вблизи верхней части, через которое отводится конвертированный материал 440.

Конвертированный материал 440 вводится в горячий сепаратор или перегонную колонну 404. Горячий сепаратор или перегонная колонна 404 отделяет одну или большее число летучих фракций 405, которые отводятся из верхней части горячего сепаратора 404, от фракции 407 кубовых остатков, которая отводится из донной части горячего сепаратора или перегонной колонны 404. Фракция 407 кубовых остатков содержит остаточные частицы металлсульфидного катализатора, схематически показанные как частицы 424 катализатора. При необходимости, по меньшей мере часть фракции 407 кубовых остатков может быть рециркулирована обратно в реактор 430 с кипящим слоем для того, чтобы образовать часть сырьевого материала и для обеспечения дополнительных частиц металлсульфидного катализатора. В качестве альтернативы, фракция 407 кубовых остатков может быть дополнительно переработана с использованием последующего технологического оборудования, например, другого реактора с кипящим слоем. В этом случае сепаратор 404 может быть промежуточным сепаратором.

В некоторых вариантах осуществления работа реактора с обогащенным кипящим слоем для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества или сырьевой смеси более низкого качества при использовании двойной каталитической системы приводит к скорости загрязнения оборудования, которая равна или меньше, чем при исходной эксплуатации реактора с кипящим слоем.

Например, скорость загрязнения оборудования при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения оборудования при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте остановок атмосферной и/или вакуумной перегонной колонны для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к меньшей скорости снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести

к меньшей скорости повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В дополнение к этому или в качестве альтернативы, скорость загрязнения при эксплуатации реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к меньшей скорости повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества.

В некоторых вариантах осуществления, эксплуатация реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к скорости образования осадка, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества. В некоторых вариантах осуществления скорость образования осадка может быть рассчитана, исходя из измерения осадка в одном или более из: (1) кубового продукта атмосферной колонны; (2) кубового продукта вакуумной колонны; (3) продукта из горячего сепаратора низкого давления; или (4) жидкого топливного продукта до или после добавления разбавителей.

В некоторых вариантах осуществления, эксплуатация реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, может привести к концентрации осадка в продукте, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, даже в случае переработки сырья нестандартного качества. В некоторых вариантах осуществления концентрация осадка в продукте может быть рассчитана, исходя из измерения осадка в одном или более из: (1) фракции продукта остатка атмосферной перегонки и/или кубового продукта атмосферной колонны; (2) фракции продукта остатка вакуумной перегонки и/или кубового продукта вакуумной колонны; (3) материала, подаваемого в атмосферную колонну; (4) продукта из горячего сепаратора низкого давления; или (5) жидкого топливного продукта до или после добавления одного или более разбавителей.

V. Экспериментальные исследования и результаты.

Следующее экспериментальное исследование демонстрирует эффекты и преимущества обогащения реактора с кипящим слоем для использования двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора и диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, при гидропереработке тяжелой нефти, особенно сырья нестандартного качества.

Пилотная установка, использованная для данного испытания, разработана согласно фиг. 5. Как схематически показано на фиг. 5, пилотная установка 500 с двумя реакторами 512, 512' с кипящим слоем, соединенными последовательно, использовалась для определения различия между использованием отдельно взятого гетерогенного катализатора при переработке тяжелого нефтяного сырья и двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора в сочетании с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора (т.е. диспергированными частицами молибдендисульфидного катализатора).

Для следующих экспериментальных исследований в качестве углеводородного разбавителя использовали тяжелый вакуумный газойль. Смесь предшественника получали смешиванием некоторого количества предшественника катализатора с некоторым количеством углеводородного разбавителя с образованием смеси предшественника катализатора и затем смешиванием некоторого количества смеси предшественника катализатора с некоторым количеством тяжелого нефтяного сырья для достижения целевого уровня загрузки диспергированного катализатора в кондиционированном сырье. В качестве конкретной иллюстрации, для одного экспериментального исследования с целевой загрузкой 30 ч/млн диспергированного металлсульфидного катализатора в кондиционированном сырье (где загрузка выражена в расчете на концентрацию металла), смесь предшественника катализатора получали при концентрации металла 3000 ч/млн.

Исходное сырье и рабочие условия для эксплуатационных испытаний более подробно описаны ниже. Гетерогенным катализатором являлся коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторах с кипящим слоем. Следует отметить, что для сравнительных экспериментальных исследований, для которых не использовался диспергированный металлсульфидный катализатор, углеводородный разбавитель (тяжелый вакуумный газойль) добавляли к тяжелому нефтяному сырью в том же соотношении, что и при использовании разбавленной смеси предшественника. Это гарантировало, что фоновая композиция была одинаковой в испытаниях с использованием двойной каталитической системы и в испытаниях с использованием одного только (кипящего слоя) гетерогенного катализатора, что позволяло сравнивать результаты испытаний непосредственно.

Пилотная установка 500 более конкретно включала в себя смесительную емкость 502 с высоким усилием сдвига, используемую для смешивания смеси предшественника, состоящей из углеводородного разбавителя и предшественника катализатора (например, молибден-2-этилгексаноата), с тяжелым нефтяным сырьем (вместе показаны позицией 501) для образования кондиционированного сырья. Надлежащее смешивание может быть достигнуто с помощью первоначального предварительного смешивания предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника.

Кондиционированное сырье рециркулировали из и обратно в смесительную емкость 502 с помощью насоса 504, аналогично использованию уравнительного резервуара и циркуляционного насоса. Высоко-

точный поршневой насос 506 прямого вытеснения всасывал кондиционированное сырье из контура рециркуляции и сжимал его до давления реактора. Газообразный водород 508 подавался в сжатое сырье, и полученная в результате смесь проходила через предварительный нагреватель 510 перед введением в первый реактор 512 с кипящим слоем. Предварительный нагреватель 510 может вызывать разложение по меньшей мере части предшественника катализатора в кондиционированном сырье и образование активных частиц катализатора *in situ* в сырье.

Каждый из реакторов 512, 512' с кипящим слоем может иметь номинальный внутренний объем примерно 3000 мл и может включать сетчатый проволочный кожух 514 для сохранения гетерогенного катализатора в реакторе. Каждый реактор также оборудован рециркуляционной линией и рециркуляционным насосом 513, 513', который обеспечивает требуемую скорость потока в реакторе для разуплотнения слоя гетерогенного катализатора. Объединенный объем обоих реакторов и их соответствующих рециркуляционных линий, все из перечисленного поддерживается при заданной температуре реактора, может рассматриваться как термический реакционный объем системы и может использоваться в качестве основы для расчета часовой объемной скорости жидкости (LHSV). Для этих примеров "LHSV" определяется как объем сырья вакуумного остатка, подаваемого в реактор в час, деленный на термический реакционный объем.

Высота осажденного слоя катализатора в каждом реакторе схематически показана нижней пунктирной линией 516, и разуплотненный слой катализатора в процессе использования схематически показан верхней пунктирной линией 518. Рециркуляционный насос 513 использовался для рециркуляции переработанного материала из верхней части в донную часть реактора 512 для поддержания стабильного восходящего потока материала и разуплотнения слоя катализатора.

Обогащенный материал из первого реактора 512 транспортировался вместе с дополнительным водородом 520 во второй реактор 512' для дополнительной гидропереработки. Второй рециркуляционный насос 513' использовался для рециркуляции переработанного материала из верхней части в донную часть второго реактора 512' для поддержания стабильного восходящего потока материала и разуплотнения слоя катализатора.

Дополнительно обогащенный материал из второго реактора 512' вводится в первый горячий сепаратор 522 для отделения низкокипящих паров и газов 524 углеводородного продукта от жидкой фракции 526, состоящей из неконвертированной тяжелой нефти. Пары и газы 524 углеводородного продукта охлаждаются и поступают в холодный сепаратор 528, где они разделяются на газы 530 и конвертированные углеводородные продукты, которые извлекают в виде верхнего погона 532 сепаратора. Жидкая фракция 526 из горячего сепаратора 522 извлекается в виде кубового продукта 534 сепаратора, который может использоваться для анализа.

Примеры 1-3.

Примеры 1-3 были осуществлены на указанной выше пилотной установке и испытывалась способность реактора с обогащенным кипящим слоем, в котором использовалась двойная каталитическая система, состоящая из гетерогенного катализатора и диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, для обеспечения возможности использования сырья нестандартного качества при сохранении скорости получения конвертированных продуктов, а также сохранения или уменьшения образования осадка. Скорость образования конвертированных продуктов связана с конверсией кубовых остатков, конверсией C₇ асфальтенов и конверсией микроуглеродного остатка (MCR). Исходное тяжелое нефтяное сырье, используемое в данном исследовании, представляло собой вакуумные остатки (VR) Arab Medium, и сырьем нестандартного качества были вакуумные остатки (VR) Ugals, которые имели существенно более низкое качество по сравнению с Arab Medium VR. Как описано выше, кондиционированное сырье получали путем смешивания некоторого количества смеси предшественника катализатора с некоторым количеством тяжелого нефтяного сырья с получением конечного кондиционированного сырья, которое содержало требуемое количество диспергированного катализатора. Помимо этих испытаний были проведены испытания, в которых диспергированный катализатор не использовался, в этом случае тяжелый вакуумный газойль заменяли на смесь предшественника катализатора в том же соотношении.

Кондиционированное сырье подавали в систему пилотной установки фиг. 5, которая работала с использованием определенных параметров. Соответствующие условия и результаты процесса изложены в табл. 1.

Таблица 1

| Пример № | 1 | 2 | 3 |
|--|------------------------|--|--|
| Сырье | 100% Arab Medium VR | 80% Arab Medium VR/ 20% Urals VR | 80% Arab Medium VR/ 20% Urals VR |
| Концентрация диспергированного катализатора | 0 | 0 | 50 |
| Температура реактора, °F (°C) | 815 (435) | 815 (435) | 815 (435) |
| LHSV, об. сырья/об. реактора/ч | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Конверсия кубовых остатков, принимая за основу 1000°F+ (538°C+), % | 80% | 82% | 79% |
| Осадок в продуктах, IP-375, кубовые продукты сепаратора, % масс. | 0,80% | 1,16% | 0,24% |
| Осадок в продуктах, IP-375, нефтяное сырье, мас. % | 0,53% | 0,78% | 0,17% |
| Конверсия C ₇ асфальтенов, % | 66% | 68% | 74% |
| Конверсия MCR, % | 56% | 61% | 63% |

В примерах 1 и 2 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора с кипящим слоем до его обогащения с применением двойной каталитической системы по изобретению. В примере 3 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора примеров 1 и 2, а также диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Концентрацию диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора в сырье определяли как концентрацию в частях на миллион (ч/млн) металлического молибдена (Mo), обеспечиваемого диспергированным катализатором. Сырье примеров 1 и 2 не содержало диспергированного катализатора (0 ч/млн Mo), и сырье примера 3 содержало диспергированный катализатор в концентрации 50 ч/млн Mo.

Пример 1 представлял собой базовое испытание, в котором использовали 100% Arab Medium VR в качестве исходного тяжелого нефтяного сырья. Исходное тяжелое нефтяное сырье подвергли гидропереработке при температуре 815°F (435°C) с конверсией кубовых остатков (принимая за основу 1000°F+, в %) 80%, осадком в продуктах по IP-375 (для кубового продукта сепаратора, в мас.%) 0,80%, осадком в продуктах по IP-375 (для нефтяного сырья, в мас.%) 0,53%, конверсией C₇ асфальтенов 66% и конверсией микроуглеродного остатка (MCR) 56%.

В примере 2 сырье нестандартного качества (Urals VR) смешивали с Arab Medium VR в количестве 20% с получением смеси тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, состоящей из 80% Arab Medium VR и 20% Urals VR. Температуру реактора поддерживали на уровне 815°F (435°C) с конверсией кубовых остатков (принимая за основу 1000°F+, в %) 82%, осадком в продуктах по IP-375 (для кубового продукта сепаратора, в мас.%) 1,16%, осадком в продуктах по IP-375 (для нефтяного сырья, в мас.%) 0,78%, конверсией C₇ асфальтенов 68% и конверсией микроуглеродного остатка (MCR) 61%. В то время как количество конвертированных продуктов увеличивалось незначительно, образование осадка повышалось в гораздо большей степени. Таким образом, при работе реактора с кипящим слоем, использующего такой же гетерогенный катализатор, как и в примере 1, для гидропереработки смеси тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, содержащей сырье нестандартного качества, потребовалась бы работа в менее жестких условиях для поддержания того же самого уровня образования осадка и скорости загрязнения оборудования. Работа в менее жестких условиях при гидропереработке смеси тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, содержащей сырье нестандартного качества, привела бы к уменьшению скорости образования конвертированных продуктов. Это показывает, что традиционный реактор с кипящим слоем, использующий один только гетерогенный катализатор, не способен подвергать гидропереработке сырье нестандартного качества при сохранении или увеличении скорости образования конвертированных продуктов, не образуя при этом значительно большего количества загрязняющего оборудование осадка.

В примере 3, такую же смесь тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, состоящую из 80% Arab Medium VR и 20% Urals VR (сырье нестандартного качества), которую использовали в примере 2, подвергли гидропереработке с использованием двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора примеров 1 и 2 и диспергированных частиц металсульфидного катализатора, дающих 50 ч/млн металлического молибдена (Mo). Температуру реактора поддерживали на уровне 815°F

(435°C) с конверсией кубовых остатков (принимая за основу 1000°F+, в %) 79%.

По сравнению с примером 2, использование двойной каталитической системы вместо гетерогенного катализатора резко снижало осадок в продуктах по IP-375 (для кубового продукта сепаратора, в мас.%) с 1,16 до 0,24%, резко уменьшало осадок в продуктах по IP-375 (для нефтяного сырья, в мас.%) с 0,78 до 0,17%, повышало конверсию C₇ асфальтенов с 68% до 74% и повышало конверсию MCR с 61 до 63%. Это ясно демонстрирует преимущество использования двойной каталитической системы при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья или сырьевой смеси более низкого качества в реакторе с кипящим слоем по сравнению с использованием одного только гетерогенного катализатора.

Использование двойной каталитической системы в примере 3 также приводило к значительному уменьшению образования осадка и значительному повышению конверсии C₇ асфальтенов и конверсии MCR по сравнению с примером 1, в котором использовалось тяжелое нефтяное сырье более высокого качества. Несмотря на то, что в примере 3 осуществляли гидропереработку сырьевой смеси более низкого качества по сравнению с сырьем более высокого качества в примере 1, использование двойной каталитической системы тем не менее приводило к резкому уменьшению осадка в продуктах по IP-375 (для кубового продукта сепаратора, в мас.%) с 0,80 до 0,24% и к резкому уменьшению осадка в продуктах по IP-375 (для нефтяного сырья, в мас.%) с 0,53 до 0,17%, с одновременным увеличением конверсии C₇ асфальтенов с 66 до 74% и повышением конверсии MCR с 56 до 63%. Это дополнительно демонстрирует преимущество использования двойной каталитической системы при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья или сырьевой смеси более низкого качества в реакторе с кипящим слоем по сравнению с использованием одного только гетерогенного катализатора.

Примеры 4, 5.

В примерах 4, 5 сравнивали эффект использования одного только гетерогенного катализатора в системе гидропереработки с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы, которая включала такой же гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, при гидропереработке смешанного сырья, содержащего сырье нестандартного качества, при сохранении такой же степени конверсии остатка. Базовое тяжелое нефтяное сырье, используемое в данном исследовании, представляло собой вакуумные остатки (VR), обозначаемые как SEG-17, и сырье нестандартного качества представляло собой вакуумные остатки (VR) Urals, которые имели существенно более низкое качество по сравнению с SEG-17. Смешанное тяжелое нефтяное сырье содержало 80% SEG-17 и 20% Urals VR. Соответствующие условия процесса и результаты изложены в табл. 2.

Таблица 2

| Пример № | 4 | 5 |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Сырье | 80% SEG-17/ 20% Urals VR | 80% SEG-17/ 20% Urals VR |
| Используемый катализатор | только гетерогенный катализатор | двойная каталитическая система |
| Конверсия остатка, мас. % | 75 | 75 |
| Конверсия C ₇ | 57,6% | 70,1% |
| асфальтенов, % | | |
| Осадок в АТВ, IP-375, % масс. | 1,20% | 0,23% |
| Плотность VTB в градусах API, ° | -3,0 | 0,9 |
| Обессеривание, мас. % | 79,2% | 81,1% |
| Вязкость VTB при 300°F (149°C), сП | 380 | 146 |
| Конверсия CCR, мас. % | 51,3% | 59,1% |

В примере 4 использовали кипящий слой гетерогенного катализатора и он являлся базовым примером, с которым сравнивалось действие двойной каталитической системы. В примере 5 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из гетерогенного катализатора примера 4, а также диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Оба примера 4 и 5 выполняли при одинаковой конверсии остатка 75% мас. для осуществления достоверного сравнения.

Как показано в табл. 2, использование двойной каталитической системы в примере 5 вместо одного только гетерогенного катализатора в примере 4 повышало конверсию C_7 асфальтенов с 57,6 до 70,1%, что, как ожидается, будет существенно снижать загрязнение и образование осадка и лучше поддерживать стабильность реактора. Это было подтверждено снижением осадка в АТВ по IP-375 с 1,20 до 0,23% при использовании двойной каталитической системы вместо одного только гетерогенного катализатора.

В дополнение к этому, использование двойной каталитической системы в примере 5 вместо гетерогенного катализатора, использовавшегося отдельно взятым в примере 4, увеличивало плотность ВТВ с $-3,0^{\circ}\text{API}$ до $0,9^{\circ}\text{API}$, повышало обессеривание с 79,2 до 81,1 мас.%, понижало вязкость ВТВ при 300°F (149°C) с 380 до 146 сП, и увеличивало конверсию ССР с 51,3 до 59,1 мас.%.

Пример 6.

В примере 6 использовали ту же смесь базового сырья и сырья нестандартного качества (80% SEG-17/20% Urals ВТВ), как и в примерах 4-5, и сравнивали конверсию асфальтенов в различные интервалы времени в промышленной установке непрерывной гидроконверсии при использовании кипящего слоя отдельно взятого гетерогенного катализатора и двойной каталитической системы, состоящей из кипящего слоя гетерогенного катализатора и диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Результаты показаны на фиг. 6, на которой представлен график конверсии асфальтенов в различные интервалы времени при использовании разных каталитических систем. Как ясно видно на фиг. 6, использование двойной каталитической системы привело к значительному увеличению конверсии асфальтенов по сравнению с использованием одного только гетерогенного катализатора.

Пример 7.

В примере 7 использовали разное сырье нестандартного качества и сравнивали % мас., осадка при использовании кипящего слоя отдельно взятого гетерогенного катализатора или двойной каталитической системы, состоящей из кипящего слоя гетерогенного катализатора и диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Сырьем нестандартного качества, используемым в данном примере, были вакуумные остатки, обозначенные как Urals, Eugene Island, Ras Gharib и Isthmus. Результаты показаны на фиг. 7, на которой представлен график % мас., осадка в различные интервалы времени при использовании различного сырья нестандартного качества, как с диспергированными частицами молибденсульфидного катализатора, так и без них. Как ясно видно на фиг. 7, использование двойной каталитической системы, которая содержала как гетерогенный катализатор, так и диспергированные частицы молибденсульфидного катализатора, приводило к значительному уменьшению образования осадка для каждого сырья нестандартного качества по сравнению с использованием одного только гетерогенного катализатора.

Пример 8.

В примере 8 сравнивали влияние использования двойной каталитической системы и одного только гетерогенного катализатора на теплообменник кубовых остатков вакуумной колонны (ВТВ), что непосредственно влияет на тепловую нагрузку теплообменника. Реактор с кипящим слоем сначала эксплуатировали с одним только гетерогенным катализатором при низких скорости подачи и температурах реактора. Загрязнение теплообменника ВТВ снижало тепловую нагрузку теплообменника, после чего была необходима очистка. Нормальная работа установки возобновлялась с максимальной скоростью подачи и нормальными температурами реактора, что приводило к устойчивому снижению нагрузки теплообменника или к повышенному загрязнению теплообменника ВТВ, что вызывало необходимость очистки.

После введения диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора с образованием двойной каталитической системы, нагрузка теплообменника стабилизировалась, что указывает на снижение загрязнения теплообменника ВТВ. После стабилизации нагрузки теплообменника к постоянному уровню использование диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора прекращали и, когда снова использовался один только гетерогенный катализатор, нагрузка теплообменника снижалась, что свидетельствовало о возобновлении загрязнения теплообменника ВТВ.

Настоящее изобретение можно реализовать и в других конкретных формах без отклонения от его сущности или существенных характеристик. Описанные варианты осуществления должны рассматриваться во всех отношениях только как иллюстративные, а не ограничивающие. Соответственно, объем изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения, а не предшествующим описанием. Все изменения, которые находятся в пределах сущности и диапазона эквивалентности формулы изобретения, следует считать включенными в объем изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем, которая содержит один или более реактор с кипящим слоем, для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, включающий:

исходное введение исходного тяжелого нефтяного сырья в реактор с кипящим слоем при исходной работе реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья при исходных условиях жесткости реактора, исходной скорости об-

разования конвертированных углеводородных продуктов и исходной скорости загрязнения оборудования, где исходное тяжелое нефтяное сырье характеризуются исходным качеством и исходные условия жесткости реактора характеризуются исходной рабочей температурой, исходной пропускной способностью тяжелого нефтяного сырья и исходной конверсией тяжелой нефти;

обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора после первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора;

отличающийся тем, что после обогащения реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы вводят тяжелое нефтяное сырье более низкого качества в обогащенный реактор с кипящим слоем вместо исходного тяжелого нефтяного сырья и реактор с обогащенным кипящим слоем, использующий двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества работает при такой же или более высокой жесткости реактора относительно начальной жесткости реактора путем:

повышения рабочей температуры не менее чем на 2,5°C по сравнению с начальной рабочей температурой, и

поддержания или повышения пропускной способности относительно исходной пропускной способности, и

сохранения или увеличения скорости образования конвертированных углеводородных продуктов относительно исходной скорости образования конвертированных продуктов, и

без увеличения скорости загрязнения оборудования относительно исходной скорости загрязнения оборудования, при исходной работе, реактора с кипящим слоем при исходных условиях,

обогащения реактора с кипящим слоем для работы реактора в жестких условиях и со скоростью образования конвертированных продуктов, что обеспечивает следующее из: (i) увеличенную конверсию асфальтенов, (ii) уменьшение осадка в кубовом остатке атмосферной колонны (АТВ), (iii) увеличенную конверсию микроуглеродного остатка (MCR), (iv) увеличенную плотность в градусах API в кубовом остатке вакуумной колонны (VTB), (v) повышенное обессеривание, (vi) пониженную вязкость VTB или (v) увеличенную конверсию CCR по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем,

где работа реактора с обогащенным кипящим слоем при жесткости реактора и скорости образования конвертированных продуктов вызывает скорость загрязнения оборудования, характеризующуюся, по меньшей мере, одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной и/или вакуумной перегонки для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем, и

где исходное тяжелое нефтяное сырье более низкого качества характеризуется как имеющее большую склонность к образованию осадка, чем исходное тяжелое нефтяное сырье исходного качества, и имеющее, по меньшей мере, одну дополнительную характеристику более низкого качества из следующих характеристик более низкого качества по сравнению с исходным сырьем тяжелой нефти исходного качества:

более высокой температуры кипения;

более высокой концентрации серы;

более высокой концентрации азота;

более высокой концентрации металлов;

более высокой молекулярной массы;

более высокой вязкости;

более высокой плотности;

более низкого отношения водорода к углероду; или

более высокого содержания асфальтенов.

2. Способ по п.1, в котором исходная тяжелая нефть более низкого качества характеризуется как имеющая более высокое содержание асфальтенов, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья, и, по

меньшей мере, одно другое более низкое качество, выбранных из:

- более высокой температуры кипения, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья;
- более высокой концентрации серы, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья;
- более высокой концентрации азота, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья;
- более высокой концентрации металлов, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья;
- более высокой молекулярной массы, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья; и
- более низкого отношения водорода к углероду, чем у исходного тяжелого нефтяного сырья.

3. Способ по п.1 или 2, в котором исходная тяжелая нефть более низкого качества представляет собой смесь тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, содержащую исходное тяжелое нефтяное сырье или тяжелую нефть сопоставимого качества и, по меньшей мере, 20, или, по меньшей мере, 30%, или, по меньшей мере, 40 мас.% тяжелой нефти более низкого качества.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором исходная тяжелая нефть более низкого качества представляет собой тяжелое нефтяное сырье.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходное тяжелое нефтяное сырье и тяжелое нефтяное сырье более низкого качества содержат, по меньшей мере, одно из тяжелой сырой нефти, битума нефтеносных песков, остатков процессов нефтепереработки, кубовых остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения, по меньшей мере, 343°C (650°F), кубовых остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения, по меньшей мере, 524°C (975°F), кубовых остатков горячего сепаратора, пека, кубовых остатков сольвентной экстракции или вакуумных остатков.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, характеризуется жесткостью реактора и скоростью образования конвертированных продуктов, которые снижают скорость загрязнения оборудования, по сравнению с исходной эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

7. Способ по п.6, в котором скорость загрязнения оборудования характеризуется, по меньшей мере, одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной или вакуумной перегонки для очистки, которая меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой переключений на запасные теплообменники, которая меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества характеризуется жесткостью реактора и скоростью образования конвертированных продуктов, которые сохраняют или снижают скорость образования осадка по сравнению с исходной эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

9. Способ по п.8, в котором скорость образования осадка определяют, по меньшей мере, как:

определение осадка в кубовом продукте атмосферной колонны;

определение осадка в кубовом продукте вакуумной колонны;

определение осадка в продукте горячего сепаратора низкого давления; или

определение осадка в жидком топливном продукте до или после добавления разбавителей.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества характеризуется жесткостью реактора и скоростью образования конвертированных продуктов, которые сохраняют или снижают концентрацию осадка в продукте, по сравнению с исходной эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

11. Способ по п.10, в котором концентрация осадка в продукте определяют, по меньшей мере, как:

определение осадка в кубовом продукте атмосферной колонны;

определение осадка в кубовом продукте вакуумной колонны;

определение осадка в продукте горячего сепаратора низкого давления;

определение осадка в жидком топливном продукте до или после добавления одного или более разбавителей.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм, или менее 500 нм, или менее 100, или менее 25, или менее 10 нм.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора образуются *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора.

14. Способ по п.13, в котором образование частиц металлсульфидного катализатора *in situ* включает сначала смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, затем смешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти, а затем нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества характеризуется повышенной жесткостью реактора по сравнению с исходной жесткостью реактора, выбираемой, по меньшей мере, одной из двух:

работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной степени конверсии тяжелой нефти по сравнению с работой исходного реактора с кипящим слоем;

работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной пропускной способности тяжелой нефти по сравнению с работой исходного реактора с кипящим слоем;

работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной температуре по сравнению с работой исходного реактора с кипящим слоем.

16. Способ по п.15, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной конверсии тяжелой нефти характеризуется увеличением конверсии тяжелой нефти, по меньшей мере, на 1, по меньшей мере, 5, по меньшей мере, 10 или, по меньшей мере, 15% по сравнению с работой исходного реактора с кипящим слоем.

17. Способ по п.15 или 16, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной пропускной способности тяжелой нефти характеризуется увеличением пропускной способности тяжелой нефти, по меньшей мере, на 2,5, по меньшей мере, 5, по меньшей мере, 10, или, по меньшей мере, 15, или, по меньшей мере, 20% по сравнению с работой исходного реактора с кипящим слоем.

18. Способ по любому из пп.15-17, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем при повышенной температуре характеризуется увеличением температуры реактора с обогащенным кипящим слоем, по меньшей мере, на 2,5, по меньшей мере, 5, по меньшей мере, 7,5, или, по меньшей мере, 10, или, по меньшей мере, 15°C по сравнению с работой при исходных условиях.

19. Способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, включающий:

исходное введение исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества в реактор с кипящим слоем при исходной работе реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья при исходных условиях жесткости реактора, и исходной скорости образования углеводородных конвертированных продуктов, где исходные условия жесткости реактора характеризуются исходной рабочей температурой, исходной пропускной способностью тяжелой нефти, исходной степенью конверсии тяжелой нефти, и исходной скоростью загрязнения оборудования, и где исходное тяжелое нефтяное сырье имеет исходное качество, характеризующееся, по меньшей мере, содержанием асфальтенов;

обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора после первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора; отличающийся тем, что после обогащения реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы вводят тяжелое нефтяное сырье более низкого качества в обогащенный реактор с кипящим слоем вместо исходного тяжелого нефтяного сырья и реактор с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья более низкого качества работает при более высоких условиях жесткости реактора путем:

увеличения рабочей температуры не менее чем на 2,5°C по сравнению с исходной рабочей температурой, и

поддержания и увеличения пропускной способности тяжелой нефти по сравнению с начальной исходной пропускной способностью,

увеличения скорости образования конвертированных углеводородных продуктов по сравнению с исходной скоростью образования конвертированных продуктов, и

без увеличения скорости загрязнения оборудования относительно исходной скорости загрязнения оборудования, при исходной работе, реактора с кипящим слоем при исходных условиях,

обогащения реактора с кипящим слоем для работы реактора в жестких условиях и со скоростью образования конвертированных продуктов, что обеспечивает следующее из: (i) увеличенную конверсию асфальтенов, (ii) уменьшение осадка в кубовом остатке атмосферной колонны (АТВ), (iii) увеличенную

конверсию MCR, (iv) увеличенную плотность в градусах API в кубовом остатке вакуумной колонны (VTB), (v) повышенное обессеривание, (vi) пониженную вязкость VTB или (v) увеличенную конверсию CCR по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем,

где работа реактора с обогащенным кипящим слоем при жесткости реактора и скорости образования конвертированных продуктов вызывает скорость загрязнения оборудования, характеризующуюся по меньшей мере одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной и/или вакуумной перегонки для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем,

при этом тяжелое нефтяное сырье более низкого качества характеризуется более высоким содержанием асфальтенов и большей склонностью к образованию отложений по сравнению с содержанием асфальтенов в исходном сырье на основе тяжелой нефти исходного качества.

20. Способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, включающий:

исходное введение исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества в реактор с кипящим слоем при исходной работе реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества, при исходных рабочих условиях, включающих исходные условия жесткости реактора, исходную скорость образования конвертированных углеводородных продуктов и исходную скорость загрязнения оборудования и/или образование осадка, где исходные условия жесткости реактора характеризуются исходной рабочей температурой, исходной пропускной способностью тяжелой нефти и исходной конверсией тяжелой нефти;

обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора кипящего слоя после первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора, отличающийся тем, что после обогащения реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы вводят смесь тяжелого нефтяного сырья более низкого качества в обогащенный реактор с кипящим слоем вместо исходного тяжелого нефтяного сырья и реактор с обогащенным кипящим слоем, использующий двойную каталитическую систему для гидропереработки сырьевой смеси тяжелого нефтяного сырья более низкого качества, работает при такой же или более высокой жесткости реактора путем:

повышения рабочей температуры не менее чем на 2,5°C по сравнению с исходной рабочей температурой, и

поддержания и повышения пропускной способности по сравнению с исходной пропускной способностью;

поддержания или повышения скорости образования конвертированных продуктов по сравнению с исходной скоростью образования конвертированных продуктов, и

без увеличения скорости загрязнения оборудования и/или образования осадка по сравнению с исходной скоростью загрязнения оборудования и/или образования осадка, при исходной работе, реактора с кипящим слоем при исходных рабочих условиях,

обогащения реактора с кипящим слоем для работы реактора в жестких условиях и со скоростью образования конвертированных продуктов, что обеспечивает следующее из: (i) увеличенную конверсию асфальтенов, (ii) уменьшение осадка в кубовом остатке атмосферной колонны (ATB), (iii) увеличенную конверсию MCR, (iv) увеличенную плотность в градусах API в кубовом остатке вакуумной колонны (VTB), (v) повышенное обессеривание, (vi) пониженную вязкость VTB или (v) увеличенную конверсию CCR по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем,

где работа реактора с обогащенным кипящим слоем при жесткости реактора и скорости образования конвертированных продуктов вызывает скорость загрязнения оборудования, характеризующуюся по меньшей мере, одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной и/или вакуумной перегонки для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем,

причем сырьевая смесь более низкого качества характеризуется как содержащая смесь исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества, или тяжелой нефти аналогичного качества и от 5 до 90% тяжелой нефти более низкого качества, где тяжелая нефть более низкого качества характеризуется большей склонностью к образованию отложений, чем исходное тяжелое нефтяное сырье исходного качества, и дополнительно, по меньшей мере, одним показателем более низкого качества по сравнению с исходным тяжелым нефтяным сырьем исходного качества, выбранным из: более высокой температуры кипения, более высокого содержания серы, более высокого содержания азота, более высокого содержания металлов, более высокой молекулярной массы, более высокой вязкости, более высокой плотности, более низкого отношения водорода к углероду и более высокого содержания асфальтенов.

21. Способ по п.19, в котором сырьевая смесь более низкого качества содержит, по меньшей мере, 10, или, по меньшей мере, 20, или, по меньшей мере, 30, или, по меньшей мере, 40% тяжелой нефти более низкого качества.

22. Способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, включающий:

исходное введение исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества в реактор с кипящим слоем при исходной работе реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки исходного тяжелого нефтяного сырья исходного качества при исходных рабочих условиях, включающих исходные условия жесткости реактора, исходную скорость образования конвертированных углеводородных продуктов и исходную скорость загрязнения оборудования и/или образование осадка, где исходные условия жесткости реактора,

характеризуются исходной рабочей температурой, исходной пропускной способностью тяжелой нефти и исходной конверсии тяжелой нефти;

обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора кипящего слоя после первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора, отличающийся тем, что после обогащения реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы вводят тяжелое нефтяное сырье более низкого качества в обогащенный реактор с кипящим слоем вместо исходного тяжелого нефтяного сырья и реактор с обогащенным кипящим слоем, использующий двойную каталитическую систему для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, работает при более высоких условиях жесткости реактора путем:

увеличения рабочей температуры не менее чем на 2,5°C по сравнению с исходной рабочей температурой, и

поддержания и увеличения пропускной способности тяжелой нефти по сравнению с исходной пропускной способностью, и

увеличения скорости образования конвертированных продуктов по сравнению с исходной скоростью образования конвертированных продуктов, и

без увеличения скорости загрязнения оборудования и/или образования осадка по сравнению с исходной скоростью загрязнения;

оборудования и/или образования осадка, при работе реактора с кипящим слоем при исходных рабочих условиях,

обогащения реактора с кипящим слоем для работы реактора в жестких условиях и со скоростью образования конвертированных продуктов, что обеспечивает следующее из: (i) увеличенную конверсию асфальтенов, (ii) уменьшение осадка в кубовом остатке атмосферной колонны (АТВ), (iii) увеличенную конверсию MCR, (iv) увеличенную плотность в градусах API в кубовом остатке вакуумной колонны (VTV), (v) повышенное обессеривание, (vi) пониженную вязкость VTV или (v) увеличенную конверсию CCR по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем,

где работа реактора с обогащенным кипящим слоем при жесткости реактора и скорости образования конвертированных продуктов вызывает скорость загрязнения оборудования, характеризующуюся, по

меньшей мере, одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной и/или вакуумной перегонки для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем,

где тяжелое нефтяное сырье более низкого качества характеризуется большей склонностью к образованию отложений, чем исходное тяжелое нефтяное сырье исходного качества, и дополнительно, по меньшей мере, одной характеристикой низкого качества по сравнению с исходным нефтяным сырьем, выбранной из: более высокой температуры кипения, более высокого содержания серы, более высокого содержания азота, более высокого содержания металлов, более высокой молекулярной массы, более высокой вязкости, более высокой плотности, более низкого отношения водорода к углероду, и более высокого содержания асфальтенов.

23. Способ улучшенной гидропереработки тяжелой нефти с помощью системы гидропереработки с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества по сравнению с традиционной системой с кипящим слоем при соответствующей эксплуатации, включающий:

обеспечение реактора с кипящим слоем, предназначенного для использования гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти, и который при соответствующей эксплуатации способен к стабильной работе при гидропереработке тяжелой нефти базового уровня качества, при базовых условиях, включающих базовые условия жесткости реактора, базовую скорость образования конвертированных углеродных продуктов и базовую скорость загрязнения оборудования, где базовые условия жесткости реактора характеризуются базовой рабочей температурой, базовой пропускной способностью тяжелой нефти и базовой конверсией тяжелой нефти;

усиление гидропереработки тяжелой нефти реактором с кипящим слоем с помощью введения двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора, в реактор с кипящим слоем вместе с тяжелой нефтью и водородом;

отличающийся тем, что после обогащения реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы вводят тяжелое нефтяное сырье более низкого качества в обогащенный реактор с кипящим слоем вместо исходного тяжелого нефтяного сырья и реактор с обогащенным кипящим слоем, использующий двойную каталитическую систему для гидропереработки тяжелой нефти более низкого качества, работает в тех же или более высоких базовых условиях жесткости реактора по сравнению с базовыми условиями жесткости реактора путем:

увеличения рабочей температуры не менее чем на $2,5^{\circ}\text{C}$,

поддержания и увеличения пропускной способности тяжелой нефти, и

поддержания и увеличения конверсии тяжелой нефти относительно базовой рабочей температуры, базовой пропускной способности тяжелой нефти и базовой конверсии тяжелой нефти, и

сохранения или увеличения скорости образования конвертированных углеводородных продуктов по сравнению с базовой скоростью образования конвертированных продуктов, и

без увеличения скорости загрязнения оборудования по сравнению с базовой скоростью загрязнения оборудования при работе реактора с кипящим слоем при базовых условиях,

обогащения реактора с кипящим слоем для работы реактора в жестких условиях и со скоростью образования конвертированных продуктов, что обеспечивает следующее из: (i) увеличенную конверсию асфальтенов, (ii) уменьшение осадка в кубовом остатке атмосферной колонны (АТВ), (iii) увеличенную конверсию MCR, (iv) увеличенную плотность в градусах API в кубовом остатке вакуумной колонны (ВТВ), (v) повышенное обессеривание, (vi) пониженную вязкость ВТВ или (v) увеличенную конверсию CCR по сравнению с исходной работой реактора с кипящим слоем,

где работа реактора с обогащенным кипящим слоем при жесткости реактора и скорости образования конвертированных продуктов вызывает скорость загрязнения оборудования, характеризующуюся, по меньшей мере, одним из:

частотой остановок теплообменника для очистки, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой остановок колонны атмосферной и/или вакуумной перегонки для очистки, которая равна

или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

частотой замены или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

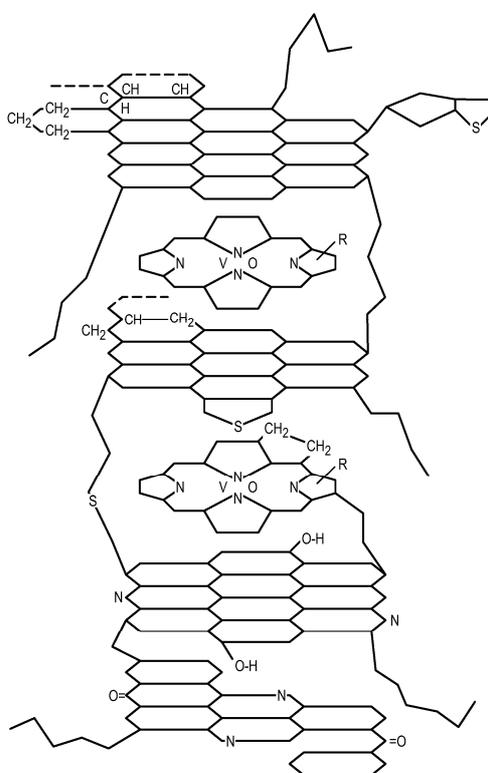
частотой переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

меньшей скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или более теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем;

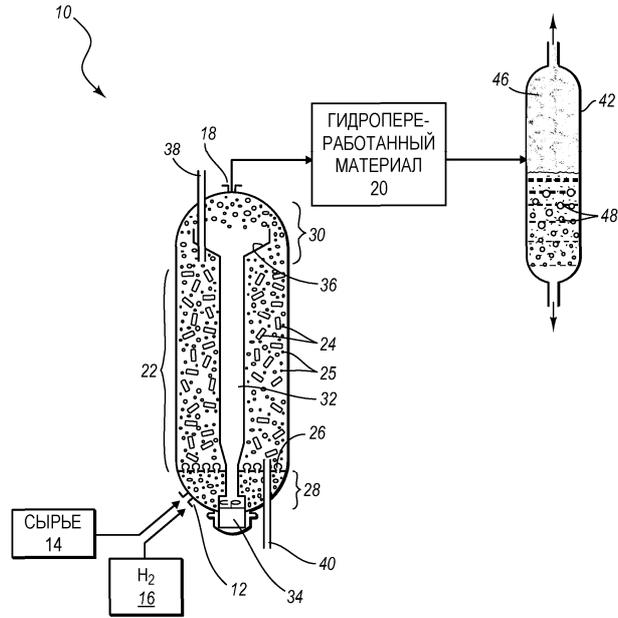
меньшей скоростью повышения температур металлических труб печи, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем; или

меньшей скоростью повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников, чем при исходной работе реактора с кипящим слоем,

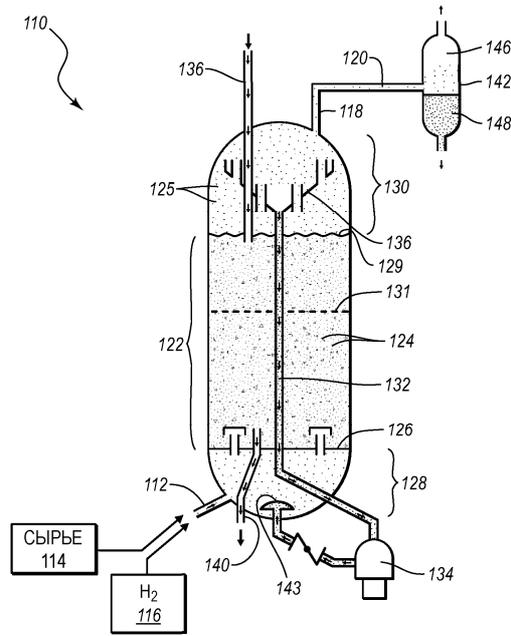
где исходная тяжелая нефть более низкого качества характеризуется как имеющая большую склонность к образованию отложений, чем исходное тяжелое нефтяное сырье исходного качества, и дополнительно, по меньшей мере, одним показателем более низкого качества по сравнению с тяжелой нефтью базового качества, выбранным из: более высокой температуры кипения, более высокого содержания серы, более высокого содержания азота, более высокого содержания металлов, более высокой молекулярной массы, более высокой вязкости, более высокой плотности, более низкого отношения водорода к углероду и более высокого содержания асфальтенов.



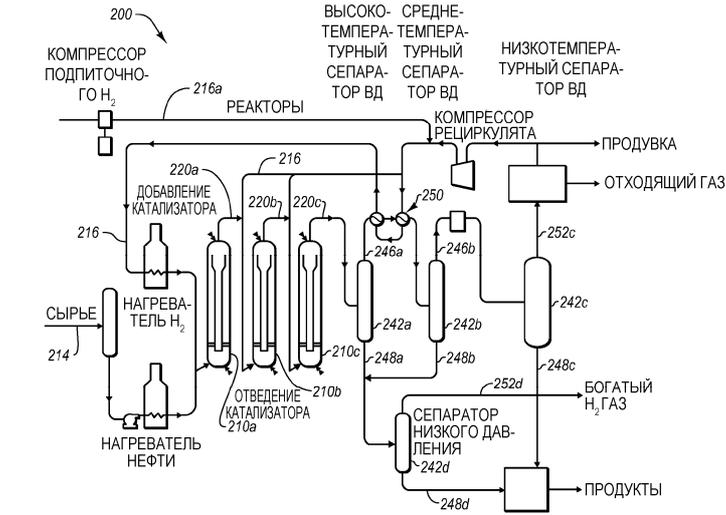
Фиг. 1



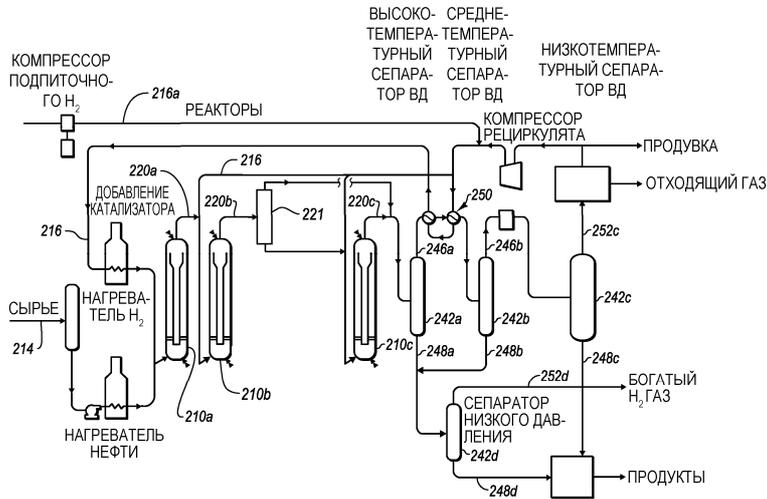
Фиг. 2А



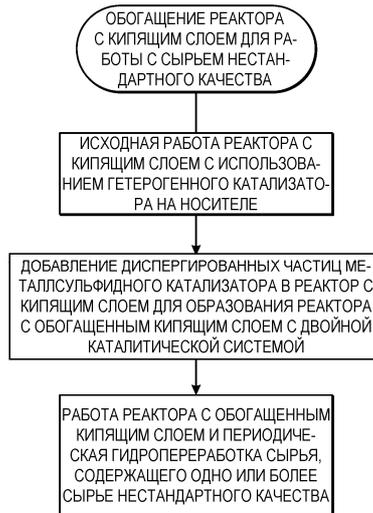
Фиг. 2В



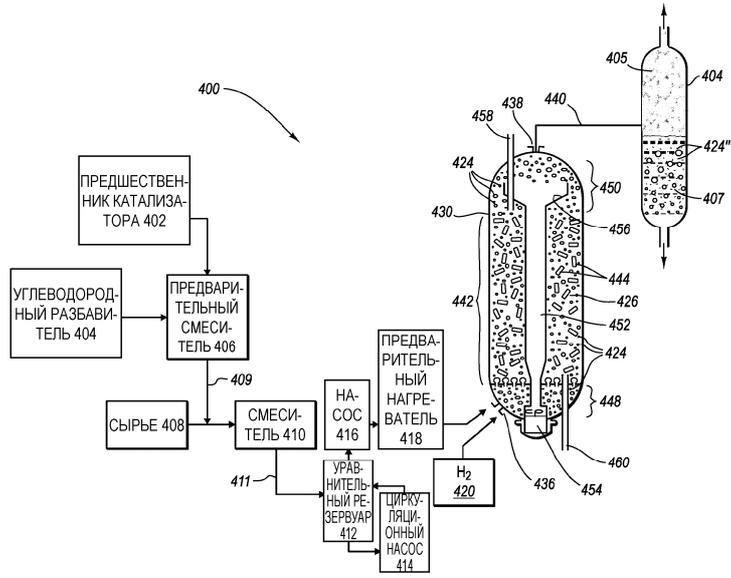
Фиг. 2С



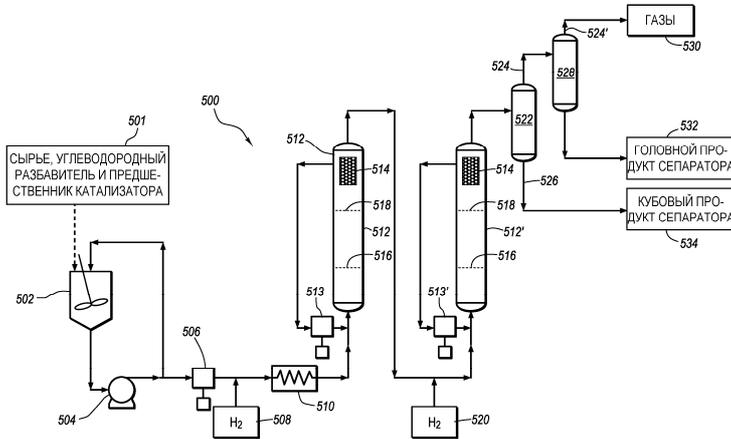
Фиг. 2D



Фиг. 3



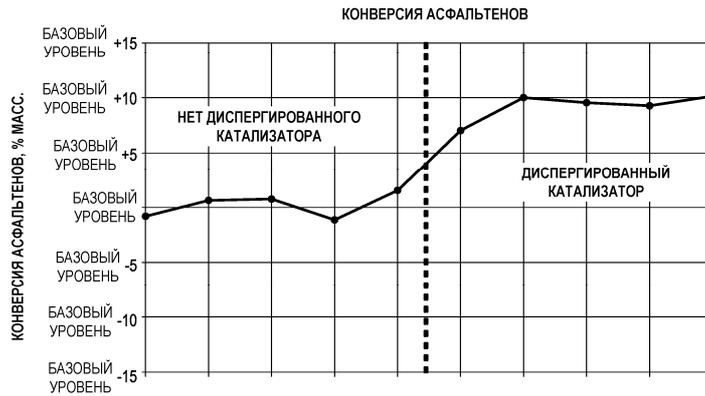
Фиг. 4



Фиг. 5

80% SEG-17/20% Urals

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА



Фиг. 6

