

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490474** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.08.09

(51) Int. Cl. **C10G 67/04** (2006.01)
B01J 27/04 (2006.01)
C10G 47/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.07.20

(54) **ЭФФЕКТИВНАЯ ГИДРОПЕРЕРАБОТКА И СОЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ДОБАВЛЕНИЕМ ДИСПЕРГИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА**

(31) **63/233,882; 17/864,200**

(72) Изобретатель:
**Маунтинленд Дэвид, Силверман
Бретт (US)**

(32) **2021.08.17; 2022.07.13**

(33) **US**

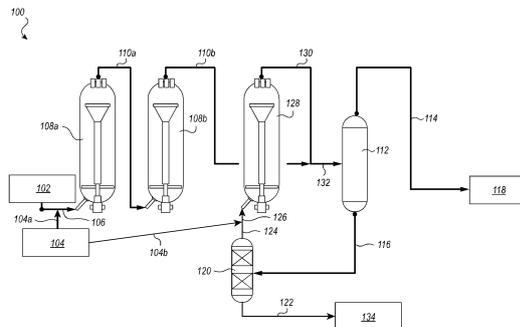
(86) **PCT/US2022/037671**

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

(87) **WO 2023/022833 2023.02.23**

(71) Заявитель:
**ХАЙДРОКАРБОН ТЕКНОЛОДЖИ
ЭНД ИННОВЕЙШН, ЭлЭлСи (US)**

(57) Объединенная гидропереработка и сольвентная деасфальтизация с последовательным добавлением диспергированного катализатора для переработки тяжелой нефти без увеличения загрязнения оборудования. Примерный способ предусматривает гидропереработку тяжелой нефти, содержащей диспергированные частицы катализатора, с получением облагороженной тяжелой нефти; подвергание оставшейся части облагороженной тяжелой нефти сольвентной деасфальтизации с получением DAO и пека; и гидропереработку деасфальтизированного масла, содержащего диспергированные частицы катализатора, с получением облагороженного деасфальтизированного масла. Примерная система включает в себя смеситель (смесители) для смешивания предшественника катализатора с тяжелой нефтью с образованием кондиционированного сырья; нагреватель для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц катализатора in situ; реактор (реакторы) гидропереработки для гидропереработки тяжелой нефти с получением облагороженной тяжелой нефти; систему сольвентной деасфальтизации для отделения DAO от пека; смеситель (смесители) для смешивания предшественника катализатора с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла; нагреватель для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц катализатора in situ; и реактор (реакторы) гидропереработки для осуществления гидропереработки деасфальтизированного масла с получением облагороженного деасфальтизированного масла.



A1

202490474

202490474

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580302EA/071

ЭФФЕКТИВНАЯ ГИДРОПЕРЕРАБОТКА И СОЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ДОБАВЛЕНИЕМ ДИСПЕРГИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Область техники, к которой относится изобретение

[0001] Изобретение относится к способам и системам гидропереработки и сольвентной деасфальтизации тяжелой нефти, включающим использование последовательно добавляемого диспергированного катализатора для повышения эффективности.

2. Используемая технология

[0002] 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 облагораживания кубовых остатков атмосферных колонн, включают гидропереработку с неподвижным слоем, гидропереработку с кипящим слоем и гидропереработку с подвижным слоем. Некаталитические процессы, используемые для облагораживания кубовых остатков вакуумных колонн, включают термический крекинг, такой как замедленное коксование, флексикоксование, висбрекинг и сольвентную экстракцию.

[0003] Существует постоянно растущий спрос на более эффективное использование низкокачественного тяжелого нефтяного сырья и извлечение из него ценного топлива. Низкокачественное сырье характеризуется как содержащее относительно высокие количества углеводородов, которые имеют номинальную температуру кипения на уровне 524°C (975°F) или выше. Оно также содержит относительно высокие концентрации асфальтенов, серы, азота и 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 и осадка.

[0004] Низкокачественное тяжелое нефтяное сырье содержит высокие концентрации асфальтенов, углеродистого остатка, серы, азота и металлов. Примеры включает 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 «остаточный 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).

[0005] Для сравнения, легкая сырая нефть Alberta содержит примерно 9 об.% вакуумных остатков, тогда как тяжелая нефть Lloydminster содержит примерно 41 об.% вакуумных остатков, битум Cold Lake содержит примерно 50 об.% вакуумных остатков, и битум Athabasca содержит примерно 51 об.% вакуумных остатков. В качестве дополнительного сравнения, относительно легкая нефть, такая как Dansk Blend из региона Северного моря, содержит только 15% вакуумных остатков, тогда как европейская нефть более низкого качества, такая как Urals, содержит более 30% вакуумных остатков, и такая нефть, как Arab Medium имеет еще более высокие концентрации, примерно 40% вакуумных остатков.

[0006] В той или иной системе с кипящим слоем скорость образования конвертированных продуктов часто ограничивается загрязнением. Когда предпринимаются попытки повысить производство конвертированных продуктов сверх определенного практического предела, скорость загрязнения теплообменников и другого технологического оборудования становится слишком высокой, что требует более частых остановок для технического обслуживания и очистки. Оператор нефтеперерабатывающего завода обычно соотносит наблюдаемую скорость загрязнения оборудования с измерениями образования осадка и находит рабочий предел осадка, выше которого нефтеперерабатывающий завод будет избегать эксплуатации установки гидрокрекинга с кипящим слоем. Таким образом, образование осадка и загрязнение оборудования устанавливаются на практике верхние пределы конверсии и скорости производства конвертированных продуктов. Такие проблемы усугубляются при использовании низкокачественного тяжелого нефтяного сырья.

[0007] В некоторых случаях использовались нефтерастворимые катализаторы и предшественники в качестве источника дополнительного каталитического металла для повышения производительности и стабильности реактора с кипящим слоем. В патенте США № 5372705 на имя Bhattacharya et al. («Bhattacharya») описана двойная каталитическая система, содержащая пористый нанесенный катализатор в сочетании с нефтерастворимым катализатором, таким как соли металлов алифатических карбоновых кислот. Для повышения стабильности реактора с кипящим слоем Bhattacharya требует использования 5-20% масс. ароматической тяжелой нефтяной добавки, такой как тяжелый рецикловый газойль (HCGO). В патентной публикации США № 2005/0241991 A1 на имя Lott et al. («Lott») описана двойная каталитическая система, содержащая пористый

нанесенный катализатор в сочетании с нефтерастворимым предшественником катализатора, который образует коллоидный или молекулярный катализатор *in situ* при надлежащем перемешивании перед разложением. В примерах, приведенных Lott, использовалось 100-300 ч/млн коллоидного или молекулярного молибденсульфидного катализатора для достижения благоприятных результатов. Lott указывает, что коллоидный или молекулярный катализатор предпочтительно ассоциируется с молекулами асфальтенов, которые трудно подвергнуть гидрокрекингу с использованием пористого нанесенного катализатора, поскольку разделение по размеру препятствует диффузии крупных молекул асфальтенов в поры катализатора. Lott указывает на то, что ассоциация коллоидного или молекулярного молибденсульфидного катализатора с молекулами асфальтенов благоприятным образом повышает конверсию асфальтенов по сравнению с использованием одного только пористого нанесенного катализатора.

[0008] Замедленное коксование и сольвентная деасфальтизация (SDA) иногда используются для удаления металлов, асфальтенов и других осадкообразующих и загрязняющих оборудование материалов, с получением «более чистых» дистиллятов и жидкостей, которые с меньшей вероятностью вызовут загрязнение оборудования при дальнейшей переработке. Замедленное коксование может использоваться для извлечения некоторого количества перегоняемых и жидких углеводородов из асфальтенов и других коксообразующих материалов, при этом конечными продуктами являются дистилляты, жидкости и нефтяной кокс, при этом в коксе остаются металлы, осадок и другие не поддающиеся перегонке материалы. Сольвентная деасфальтизация (SDA) может в качестве альтернативы использоваться для удаления металлов, асфальтенов и других нерастворимых веществ, которые в конечном итоге попадают в идущий в отходы пековый продукт, с целью получения деасфальтизованного углеводородного сырья, которое с меньшей вероятностью образует кокс и осадок во время гидропереработки, что может снизить загрязнение оборудования и частоту проведения очисток системы.

[0009] Однако замедленное коксование и SDA удаляют как поддающиеся облагораживанию, так и не поддающиеся облагораживанию углеводороды, снижая чистый выход полезных углеводородов. Замедленное коксование и SDA также удаляют каталитические металлы, которые в противном случае могут способствовать благоприятным реакциям облагораживания. Таким образом, хотя замедленное коксование и SDA могут быть полезны для удаления углеводородов, которые не поддаются облагораживанию, а также металлов и других примесей, которые могут вызвать загрязнение оборудования, они также приводят к образованию отходов конечного продукта, которые невозможно в дальнейшем облагородить в полезные углеводородные жидкости. Однако такие конечные продукты содержат значительные количества углеводородов, которые в иных случаях могли бы быть переработаны в полезные виды топлива вместо превращения в конечные продукты малоценного кокса или пека. Они также содержат каталитические металлы, которые в иных случаях могли бы способствовать благоприятным реакциям облагораживания, вместо того чтобы удаляться

в составе коксовых или пековых отходов производства.

[0010] Таким образом, сохраняется необходимость найти способы для более эффективной гидропереработки тяжелой нефти и повышения конверсии без увеличения загрязнения оборудования асфальтенами, металлами и другими нерастворимыми веществами.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0011] В настоящем документе описаны способы и системы для гидропереработки тяжелой нефти, которые объединяют сольвентную деасфальтизацию с последовательным добавлением диспергированного катализатора для более эффективной гидропереработки тяжелой нефти и повышения конверсии без увеличения загрязнения оборудования асфальтенами, металлами и другими нерастворимыми веществами.

[0012] Как пример, способ гидропереработки тяжелой нефти предусматривает:

(1) добавление первого количества предшественника катализатора к тяжелой нефти и нагревание тяжелой нефти с образованием первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти;

(2) гидропереработку тяжелой нефти, содержащей первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки с получением облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные углеводороды;

(3) подвергание по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти сольвентной деасфальтизации с получением деасфальтизированного масла (DAO) и пека;

(4) добавление второго количества предшественника катализатора в деасфальтизированное масло и нагревание деасфальтизированного масла с образованием вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле; и

(5) гидропереработку деасфальтизированного масла, содержащего вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки, с получением облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные углеводороды.

[0013] Как пример, система гидропереработки тяжелой нефти содержит:

(1) один или более смесителей для смешивания первого количества предшественника катализатора с тяжелой нефтью для получения кондиционированной тяжелой нефти, которая при нагревании до температуры, превышающей температуру разложения предшественника катализатора, образует первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти;

(2) один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки тяжелой нефти, содержащей первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки с получением облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные углеводороды;

(3) систему сольвентной деасфальтизации, выполненную с возможностью приема по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти и растворителя и осуществления

сольвентной деасфальтизации для образования деасфальтизированного масла (DAO) и пека;

(4) один или более смесителей для смешивания второго количества предшественника катализатора с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла, которое при нагревании до температуры, превышающей температуру разложения предшественника катализатора, образует вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле; и

(5) один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки деасфальтизированного масла, в условиях гидропереработки с получением облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные углеводороды.

[0014] В некоторых вариантах осуществления тяжелая нефть может быть подвергнута гидропереработке в одном или более реакторов с кипящим слоем, в которых используются первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в сочетании с гетерогенным катализатором кипящего слоя, с образованием облагороженной тяжелой нефти. Вместо использования одного или более реакторов с кипящим слоем или в дополнение к ним, тяжелая нефть может быть подвергнута гидропереработке в одном или более реакторах с суспензионной фазой, в которых используются первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, отдельно или в сочетании с традиционным суспензионным катализатором, и/или в одном или более реакторов с неподвижным слоем, в которых используются первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора в сочетании с гетерогенным катализатором неподвижного слоя.

[0015] В некоторых вариантах осуществления деасфальтизированное масло может быть подвергнута гидропереработке в одном или более реакторов с кипящим слоем, в которых используются вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в сочетании с гетерогенным катализатором кипящего слоя, с образованием облагороженного деасфальтизированного масла. Вместо использования одного или более реакторов с кипящим слоем или в дополнение к ним, деасфальтизированное масло может быть подвергнута гидропереработке в одном или более реакторах с суспензионной фазой, в которых используются вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, отдельно или в сочетании с традиционным суспензионным катализатором, и/или в одном или более реакторов с неподвижным слоем, в которых используются вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора в сочетании с гетерогенным катализатором неподвижного слоя.

[0016] После гидропереработки тяжелой нефти и перед сольвентной деасфальтизацией, облагороженная тяжелая нефть может быть разделена на одну или более низкокипящих углеводородных фракций и одну или более жидких углеводородных фракций, при этом, по меньшей мере, часть одной или более жидких углеводородных

фракций является сырьевым материалом, который будет направлен на сольвентную деасфальтизацию. Например, облагороженная тяжелая нефть может быть разделена с помощью одного или более из горячей сепарации, атмосферной перегонки или вакуумной перегонки.

[0017] В некоторых вариантах осуществления сольвентная деасфальтизация предусматривает:

(1) введение по меньшей мере части одной или более жидких углеводородных фракций и растворителя, такого как по меньшей мере один парафиновый растворитель, в экстракторную установку;

(2) удаление первого потока, содержащего деасфальтизованное масло и первую часть растворителя из экстракторной установки, и подвергание первого потока мгновенному разделению с последующей вакуумной десорбцией DAO для получения деасфальтизованного масла и первого извлеченного растворителя;

(3) удаление второго потока, содержащего пек и вторую часть растворителя, из экстракторной установки, и подвергание второго потока нагреванию, мгновенному разделению и вакуумной десорбции пека для получения пека и второго извлеченного растворителя; и

(4) рециркуляцию по меньшей мере части первого извлеченного растворителя и второго извлеченного растворителя в экстрактор, необязательно с добавочным растворителем.

[0018] В некоторых вариантах осуществления первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизованному маслу. Например, первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, может быть больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизованному маслу, на по меньшей мере примерно 25%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 150%, по меньшей мере примерно 300%, по меньшей мере примерно 600%, по меньшей мере примерно 1200%, или по меньшей мере примерно 2000%.

[0019] В некоторых вариантах осуществления тяжелая нефть включает в себя более высокую концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора во время гидропереработки, чем деасфальтизованное масло. Например, концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в тяжелой нефти во время гидропереработки может быть больше, чем концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в деасфальтизованном масле во время гидропереработки на по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 50%, или по меньшей мере примерно 100%.

[0020] В качестве примера того, как объединенные способы и системы гидропереработки и деасфальтизации с диспергированными частицами

металлсульфидного катализатора подвергают тяжелую нефть более эффективной гидропереработке, общее количество предшественника катализатора, требуемое для получения данного количества конвертированных продуктов с использованием объединенной гидропереработки и сольвентной деасфальтизации, как описано в настоящем документе, меньше, чем общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения того же самого заданного количества конвертированных продуктов в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, как в способе или системе гидропереработки, в которой используется двойная каталитическая система в реакторе с кипящим слоем, но в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Например, общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения данного количества конвертированных продуктов, уменьшается на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, или по меньшей мере примерно 50%, по сравнению с общим количеством предшественника катализатора, необходимым для получения того же самого количества конвертированных продуктов в способе или системе гидропереработки, в которых используется двойная каталитическая система в реакторе с кипящим слоем, но отсутствуют сольвентная деасфальтизация и последовательное добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0021] В качестве другого примера того, как объединенные усовершенствованные способы и системы гидропереработки и сольвентной деасфальтизации, использующие диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, более эффективно конвертируют тяжелую нефть в облагороженные материалы, общее количество пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, оказывается меньше, чем общее количество пека, образующееся с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти, но без использования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Например, общее количество пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, оказывается меньше на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, или по меньшей мере примерно 20%, по сравнению с общим количеством пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти с использованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0022] Обнаружено, что добавление или образование второго количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в деасфальтированном масле может быть предпочтительным, когда по меньшей мере часть первого количества

диспергированных металлсульфидных частиц остается в пеке после сольвентной деасфальтизации, - то есть когда деасфальтизированное масло не содержит всего или даже большей части первого количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, содержащегося в облагороженной тяжелой нефти после гидропереработки. Обнаружено, что по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 40%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 60%, по меньшей мере примерно 70% или по меньшей мере примерно 80% первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора остается в пеке после сольвентной деасфальтизации, так что деасфальтизированное масло содержит обедненное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в результате их удаления в пеке. В некоторых случаях, по существу, все первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора остаются в пеке и по существу не остаются в деасфальтизированном масле.

[0023] Поскольку пек может содержать значительное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, может быть предпочтительно в некоторых вариантах осуществления рециркулировать по меньшей мере часть пека путем добавления его к тяжелой нефти, подлежащей гидропереработке, для получения дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в дополнение к первым диспергированным частицам металлсульфидного катализатора. Количество рециркулируемого пека может быть выбрано таким образом, чтобы преимущества от включения большего количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора перевешивали недостатки, вызванные добавлением пека в тяжелую нефть.

[0024] По сравнению с гидропереработкой тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, но без сольвентной деасфальтизации, описанные способ и система, которые объединяют гидропереработку тяжелой нефти и деасфальтизированного масла с использованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и сольвентной деасфальтизации, допускают работу реакторов с кипящим слоем при более высокой общей жесткости, чем в отсутствие сольвентной деасфальтизации.

[0025] Например, описанные способ и система могут предусматривать повышение рабочей температуры одного или более реакторов с кипящим слоем по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C, по сравнению с гидропереработкой без сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0026] В дополнение к этому, или в качестве альтернативы, описанные способ и система могут включать увеличение пропускной способности тяжелой нефти по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на

20%, по сравнению с гидропереработкой без сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0027] В дополнение к этому, или в качестве альтернативы, описанные способ и система могут включать повышение конверсии тяжелой нефти по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15%, по сравнению с гидропереработкой без сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0028] По сравнению с гидропереработкой тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, но без сольвентной деасфальтизации, описанные способ и система, которые объединяют гидропереработку тяжелой нефти с сольвентной деасфальтизацией и последовательным добавлением диспергированного металлсульфидного катализатора, могут снижать скорость загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления описанный способ и система могут снижать скорость загрязнения оборудования на по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 15% или по меньшей мере 20%, по сравнению с загрязнением оборудования при использовании такой же каталитической системы при такой же общей скорости получения конвертированных продуктов, но без использования сольвентной деасфальтизации.

[0029] Скорость загрязнения оборудования может быть измерена с помощью по меньшей мере одного из: (i) частоты необходимых очисток теплообменника; (ii) частоты переключения на запасные теплообменники; (iii) частоты замены фильтров; (iv) частоты очистки или замены сетчатого фильтра; (v) скорости снижения температур обшивки в оборудовании, включая оборудование, выбранное из теплообменников, сепараторов или перегонных колонн; (vi) скорости повышения температур металлических труб печи; (vii) скорости повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников и печей; (viii) скорости увеличения перепада давления в теплообменниках; (ix) частоты очистки колонн атмосферной и/или вакуумной перегонки; или (x) периодичности техобслуживания и планово-профилактического ремонта.

[0030] В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм, или менее примерно 500 нм, или менее примерно 250 нм, или менее примерно 100 нм, или менее примерно 50 нм, или менее примерно 25 нм, или менее примерно 10 нм, или менее примерно 5 нм.

[0031] В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут образовываться *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора. В качестве примера, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть получены с помощью смешивания предшественника катализатора во всей массе тяжелой нефти или деасфальтизированного

масла перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием активных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0032] В качестве дополнительного примера, варианты осуществления могут предусматривать смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, после чего следует 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 тяжелой нефти.

[0033] Аналогичным образом, варианты осуществления могут предусматривать смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, после чего следует смешивание разбавленной смеси предшественника с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла и нагревание кондиционированного деасфальтизированного масла для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле.

[0034] 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

[0035] 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:

[0036] на фиг.1 схематически проиллюстрирована комбинированная система гидропереработки и сольвентной деасфальтизации для переработки тяжелого нефтяного сырья;

[0037] на фиг.2 схематически проиллюстрирован реактор с кипящим слоем и сепараторная установка, которая отделяет летучие материалы от нелетучих, которые могут использоваться для гидропереработки тяжелой нефти или деасфальтизированного масла;

[0038] на фиг.3 схематически проиллюстрирован реактор с кипящим слоем и сепараторная установка, которая отделяет летучие материалы от нелетучих, которые могут использоваться для гидропереработки тяжелой нефти или деасфальтизированного масла;

[0039] на фиг.4 изображена гипотетическая молекулярная структура асфальтена;

[0040] на фиг.5 схематически проиллюстрирована система деасфальтизации для отделения пека от материала кубовых остатков с получением деасфальтизированного масла;

[0041] на фиг.6 схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера объединенная система сольвентной гидропереработки и деасфальтизации с последовательным добавлением или образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*;

[0042] на фиг.7 схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем, с промежуточным сепаратором и установкой деасфальтизации, расположенной между вторым и третьим реакторами с кипящим слоем, с необязательной рециркуляцией пека, содержащего остаточный диспергированный катализатор;

[0043] на фиг.8 схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, использующая двойную каталитическую систему, которая может применяться для гидропереработки тяжелой нефти или деасфальтизированного масла;

[0044] на фиг.9 схематически проиллюстрирована система гидропереработки с кипящим слоем опытного масштаба, выполненная с возможностью использования или гетерогенного катализатора самого по себе или двойной каталитической системы, включающей в себя гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, которая может использоваться для гидропереработки тяжелой нефти или деасфальтизированного масла и сбора полезных данных;

[0045] на фиг.10 приведена блок-схема, иллюстрирующая приводимый в качестве примера способ гидропереработки тяжелой нефти, использующий диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и сольвентную деасфальтизацию, с последовательным добавлением предшественника катализатора с образованием диспергированного катализатора;

[0046] на фиг.11 приведена блок-схема, иллюстрирующая приводимый в качестве примера способ гидропереработки тяжелой нефти, использующий реакторы с кипящим слоем, объединенные с сольвентной деасфальтизацией и использованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора; и

[0047] на фиг.12 приведена блок-схема, иллюстрирующая приводимый в качестве примера способ сольвентной деасфальтизации углеводородных остатков с отделением растворимого деасфальтизированного масла от нерастворимого пека перед дальнейшей гидропереработкой деасфальтизированного масла с использованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

I. ВВЕДЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

[0048] В настоящем документе описаны способы и системы для гидропереработки тяжелой нефти, которые объединяют сольвентную деасфальтизацию с последовательным добавлением диспергированного катализатора для более эффективной гидропереработки тяжелой нефти и увеличения скорости производства конвертированных продуктов без увеличения загрязнения оборудования асфальтенами, металлами и другими нерастворимыми веществами.

[0049] Термины «асфальтен» и «асфальтены» относятся к веществам в тяжелом нефтяном остатке, 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 тяжелых нефтяных остатках.

[0050] Гипотетическая структура молекулы асфальтена, разработанная A.G. Bridge с сотрудниками в Chevron, представлена на фиг.4. Асфальтены обычно определяются на основе результатов способов с нерастворимыми веществами, и может использоваться более одного определения асфальтенов. В частности, обычно используемое определение асфальтенов включает 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 «C₇асфальтены». Согласно другому определению, они измеряются как разность между нерастворимыми в пентане соединениями и нерастворимыми в толуоле соединениями, и обычно называются «C₅ асфальтены». В примерах настоящего изобретения используется определение C₇ асфальтенов, но оно может быть легко заменено определением C₅ асфальтенов.

[0051] Термин «осадок» относится к твердым веществам, содержащимся в жидком потоке, которые могут осаждаться в оборудовании системы гидропереработки тяжелой нефти. Осадки могут включать неорганические вещества, кокс или нерастворимые асфальтены, которые осаждаются 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 (например, качества кубовых остатков) и проблемы эксплуатации, связанные с загрязнением оборудования. Следует отметить, что, хотя строгое определение осадка основано на измерении твердых веществ в испытании на осаждение, этот термин обычно используется более свободно для обозначения образующих твердые вещества компонентов самой нефти, которые могут и не присутствовать в нефти в качестве реальных твердых веществ, но которые вносят вклад в образование твердых веществ при определенных условиях.

[0052] Все сорта сырой нефти содержат компонент вакуумных остатков с характерной «склонностью к образованию осадка». Хотя склонность к образованию осадка тяжелого нефтяного сырья не всегда поддается количественному определению, то или иное тяжелое нефтяное сырье обладает меньшей или большей склонностью к образованию осадка. Например, российская сырая нефть, такая как Urals, южноамериканская сырая нефть, такая как венесуэльская и колумбийская, и некоторые центральноамериканские или североамериканские сырые нефти, такие как мексиканская, и некоторые виды сырой нефти из Мексиканского залива, содержат компоненты вакуумного остатка со значительно более высокой склонностью к образованию осадка по сравнению с обычными сырыми нефтями, такими как сырая нефть West Texas Intermediate, сырая нефть Alaska North Slope, многие виды африканской сырой нефти, североморская сырая нефть и большая часть ближневосточной сырой нефти, в том числе Arabian Medium Crude, Arabian Heavy Crude и Bonny Light Crude.

[0053] 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 оборудования 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.

[0054] «Скорость загрязнения оборудования» реактора гидрокрекинга может определяться с помощью по меньшей мере одного из: (i) частоты необходимых очисток теплообменника; (ii) частоты переключения на запасные теплообменники; (iii) частоты замены фильтров; (iv) частоты очистки или замены сетчатого фильтра; (v) скорости снижения температур обшивки в оборудовании, включая оборудование, выбранное из теплообменников, сепараторов или перегонных колонн; (vi) скорости повышения температур металлических труб печи; (vii) скорости повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников и печей; (viii) скорости увеличения перепада давления в теплообменниках; (ix) частоты очистки колонн атмосферной и/или вакуумной перегонки; или (x) периодичности техобслуживания и

планово-профилактического ремонта.

[0055] Термины «тяжелая нефть» и «тяжелое нефтяное сырье» относятся 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»), остаточный 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).

[0056] «Качество» тяжелой нефти может измеряться 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) вязкости, (vii) отношения водорода к углероду; (viii) содержания асфальтенов; и (ix) склонности к образованию осадка.

[0057] «Тяжелая нефть более низкого качества» и/или «сырьевая смесь более низкого качества» может иметь, 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 (на которую часто указывает более высокая плотность и вязкость); (vi) более высокой вязкости, (vii) более низкого отношения водорода к углероду; (viii) более высокого содержания асфальтенов; и (ix) более высокой склонности к образованию осадка.

[0058] 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. Сырье нестандартного качества обычно имеет более низкую рыночную стоимость (или цену) по сравнению с исходным сырьем.

[0059] Термины «деасфальтизированное масло», «DAO» и «деасфальтизированное масляное сырье» относятся к углеводородному материалу, включающему материал кубовых остатков, получаемый из тяжелой нефти в одном или более реакторах гидропереработки и одном или более сепараторах, который был подвергнут сольвентной деасфальтизации для удаления асфальтенов, металлов, осадка и других нерастворимых веществ путем сольвентной экстракции. Деасфальтизированное масло представляет собой растворимую часть, которая удаляется в растворителе, в то время как пек представляет собой материал, который нерастворим в растворителе. Различные растворители могут использоваться для желаемого «подъема» DAO из перерабатываемого материала кубовых остатков. Более легкие растворители (например, C₃ и C₄) дают более низкий «подъем» и удаляют значительное количество ароматических соединений и смол, в то время как более тяжелые растворители (например, C₅ - C₇) извлекают больше ароматических соединений и смол и, соответственно, позволяют достичь более высокого «подъема».

[0060] Термины «гидрокрекинг» и «гидроконверсия» относятся к процессам, главной целью которых является уменьшение интервала кипения тяжелой нефти и в которых значительная часть тяжелой нефти 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 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.

[0061] Термин «гидроочистка» относится к процессам, 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 могут использоваться и другие реакторы гидропереработки, например, установка гидроочистки с кипящим слоем и установка гидроочистки с суспензионной фазой.

[0062] Конечно, «гидрокрекинг» и «гидроконверсия» может также включать удаление серы и азота из сырья, а также насыщение олефинов и другие реакции, обычно

связанные с «гидроочисткой». Термины «гидропереработка» и «гидроконверсия» относятся в широком смысле к процессам «гидрокрекинга» и «гидроочистки», которые определяют противоположные концы спектра и все внутри спектра.

[0063] 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 одного или более впускных отверстий, в которые могут быть введены тяжелая нефть и водород, выпускного отверстия, из которого могут быть отведены облагороженное сырье или материал, и достаточной тепловой энергии, которая способствует расщеплению более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулы, вызывая образование углеводородных свободных радикалов. 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) и 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).

[0064] 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).

[0065] 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 металсульфидного катализатора, которые могут вести себя как коллоид или как псевдораствор, и газообразная фаза обычно содержит газообразный водород, сероводород и испарившиеся низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза может необязательно включать в себя водорододонорный растворитель.

[0066] 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 смысле относится к обоим типам реакторов (например, реакторам с диспергированными частицами металсульфидного катализатора, реакторам с дисперсным катализатором с частицами микронного или более крупного размера, и

реакторам, которые включают и то, и другое).

[0067] Термины «твердый гетерогенный катализатор», «гетерогенный катализатор» и «нанесенный катализатор» 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 носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и взаимосвязанные каналы или поры, и мелкие активные частицы катализатора, такие как сульфиды кобальта, никеля, вольфрама и/или 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, цилиндрических экструдатов, других форм, таких как трилистники, кольца, седла или тому подобное, или сферического твердого материала.

[0068] Термины «диспергированные частицы металлсульфидного катализатора» и «диспергированный катализатор» относятся к частицам катализатора, имеющим размер, составляющий менее 1 мкм (субмикронный или субмикрометровый), предпочтительно менее примерно 500 нм, или менее примерно 250 нм, или менее примерно 100 нм, или менее примерно 50 нм, или менее примерно 25 нм, или менее примерно 10 нм, или менее примерно 5 нм. Термин «диспергированные частицы металлсульфидного катализатора» может включать в себя молекулярные или молекулярно-диспергированные каталитические соединения. Термин «диспергированные частицы металлсульфидного катализатора» обычно исключает металлсульфидные частицы и агломераты металлсульфидных частиц, которые крупнее 1 мкм.

[0069] 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).

[0070] Термины «остаточные диспергированные частицы катализатора» и «остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора» относятся к частицам катализатора, которые остаются в углеводородном продукте при транспортировке из одного сосуда в другой (например, из реактора гидропереработки в сепаратор и/или другой реактор гидропереработки). Остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора также могут сохраняться в жидкой остаточной фракции или пеке после разделения углеводородного продукта на дистилляты и остаточную жидкость или пек, например, с помощью мгновенной сепарации, горячей сепарации, атмосферной перегонки, вакуумной перегонки или вакуумной десорбции.

[0071] Термин «кондиционированное сырье» относится к углеводородному сырью,

с которым предшественник катализатора было объединен и смешан в достаточной степени, таким образом, что после разложения предшественника катализатора и образования активного катализатора катализатор будет содержать диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, образованные *in situ* в сырье. Кондиционированное сырье включает кондиционированную тяжелую нефть и кондиционированное деасфальтизированное масло.

[0072] Термины «облагораживать», «облагораживание» и «облагороженное» 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.

[0073] Термин «жесткость» обычно относится к количеству энергии, которая вводится в тяжелую нефть во время гидропереработки, и связан с рабочей температурой реактора гидропереработки (т.е. более высокая температура относится к большей жесткости, и более низкая температура относится к меньшей жесткости) в совокупности с продолжительностью или временем пребывания. Повышенная жесткость обычно увеличивает количество конвертированных продуктов, образованных реактором гидропереработки, включая как желательные продукты, так и нежелательные продукты. Конверсия и пропускная способность также влияют на жесткость. Например, когда температура увеличивается, и пропускная способность поддерживается постоянной, конверсия обычно увеличивается для данного сырья. Для поддержания температуры при увеличении пропускной способности (т.е. увеличения часовой объемной скорости жидкости), что приводит к уменьшению времени пребывания тяжелой нефти в реакторе, в систему необходимо добавить больше тепловой энергии, чтобы скомпенсировать охлаждающий эффект от подачи большего количества первоначально более холодной тяжелой нефти в единицу времени в реактор.

[0074] 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. Кубовые продукты достаточного качества для использования в качестве жидкого топлива представляют собой другие примеры желательных продуктов конверсии.

[0075] 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, теплообменников и гетерогенного катализатора.

Нежелательные продукты конверсии также могут относиться к неконвертированным кубовым остаткам, которые остаются после перегонки, например, к кубовым остаткам атмосферной колонны («АТВ») или кубовым остаткам вакуумной колонны («ВТВ»), в частности, которые имеют слишком низкое качество, чтобы подходить в качестве жидкого топлива или для другого целевого применения. 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 кокса, осадка, металлов и других твердых веществ, которые в противном случае стали бы осажаться и загрязнять оборудование, но которые могут быть удалены транспортировкой с оставшимися кубовыми остатками.

[0076] 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 желательнее 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 ВТВ) продают в качестве жидкого топлива, и увеличение конверсии без увеличения пропускной способности может снизить количество этого продукта. В том случае, когда желательнее увеличить соотношение облагороженных материалов к фракциям кубовых остатков, может быть желательнее в первую очередь увеличить конверсию без обязательного увеличения пропускной способности. Когда качество тяжелой нефти, вводимой в реактор гидропереработки, колеблется, может быть желательнее выборочно увеличивать или уменьшать конверсию и/или пропускную способность для поддержания желаемого соотношения облагороженных материалов к фракциям кубовых остатков и/или желаемого абсолютного количества или количества производимого конечного продукта (продуктов).

[0077] Термины «конверсия» и «степень конверсии» относятся к доле, часто выражаемой в процентах, тяжелой нефти, которая конвертирована в более низкокипящие и/или более низкомолекулярные вещества. Конверсия выражается в процентах содержания первоначальных 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 остатков 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.

[0078] Конверсия асфальтенов может отличаться от общей конверсии тяжелой нефти. Для целей настоящего изобретения подходящее определение конверсии асфальтенов приводится, исходя из относительных количеств асфальтенов в свежем сырье и облагороженном продукте, и может быть определено следующим образом, приводящим к дробной доли от 0 до 1, которая может быть преобразована в процент с помощью умножения на 100:

$$\text{Conv} = [\text{Asph (свежее сырье)} - \text{Asph (продукты)}] / \text{Asph (свежее сырье)}.$$

Содержание асфальтенов рециркуляционного потока является внутренним по отношению к способу. Когда конверсия асфальтенов слишком низка по сравнению с конверсией тяжелой нефти в целом, может произойти накопление асфальтенов при рециркуляции.

[0079] Термин «пропускная способность» относится к количеству (по массе или объему) сырьевого материала, вводимого в реактор гидропереработки на единицу времени. Пропускная способность может быть выражена в объемных единицах, например, в баррелях в час или в день, или в массовых единицах, например, в метрических тоннах в час или в день. Обычно пропускная способность определяется как массовая или объемная скорость подачи самого только тяжелого нефтяного сырья (например, кубовых остатков вакуумной колонны или тому подобного). Это определение обычно исключает количества разбавителей или других компонентов, которые иногда могут быть добавлены в общую подачу в установку гидроконверсии, хотя определение, которое включает и эти другие компоненты, также может использоваться.

[0080] Термины «объемная скорость» и «часовая объемная скорость жидкости» относятся к пропускной способности конкретного реактора или конкретному размеру реактора, но являются нормированными для исключения влияния размера (объема) реактора. Таким образом, более крупный реактор может иметь вдвое большую пропускную способность, но такую же объемную скорость, что и реактор с вдвое меньшим объемом. Следовательно, увеличение объемной скорости обычно пропорционально увеличению пропускной способности при данном размере реактора. Объемная скорость обратно пропорциональна времени пребывания тяжелой нефти в реакторе при данном размере реактора.

[0081] «Скорость производства конвертированных продуктов» представляет собой

абсолютную скорость, которая может быть выражена в объемных единицах, например, в баррелях в час или в день, или в массовых единицах, например, в метрических тоннах в час или в день. «Скорость производства конвертированных продуктов» не следует путать с выходом или эффективностью, которые иногда ошибочно называют «скоростью» (например, скорость производства на единицу сырья или скорость производства на единицу конвертированного сырья). Следует иметь в виду, что фактические числовые значения как исходной скорости производства конвертированных продуктов, так и повышенной скорости производства конвертированных продуктов специфичны для каждой конкретной производственной установки и зависят от мощности этой установки. Следовательно, допустимо сравнивать скорость производства рассматриваемого агрегата или установки до и после модификации, но не с другим агрегатом или установкой, построенной с другой мощностью.

II. СИСТЕМЫ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ И ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

[0082] На фиг.1 схематически проиллюстрирован вариант осуществления комбинированной системы 100 гидропереработки и деасфальтизации для эффективного облагораживания тяжелой нефти. Система 100 включает в себя подсистемы для гидропереработки тяжелой нефти, деасфальтизации части кубовых остатков конвертированных продуктов гидропереработки тяжелой нефти с образованием деасфальтизированного масла, и гидропереработки деасфальтизированного масла.

[0083] Подсистема гидропереработки тяжелой нефти выполнена с возможностью гидропереработки тяжелого нефтяного сырья 102, в которое добавляют первую часть 104а предшественника катализатора 104 с образованием кондиционированного сырья 106, которое при нагревании выше температуры своего разложения разлагается с высвобождением каталитического металла. Каталитический металл взаимодействует с серой (например, газообразным сероводородом и/или органическими соединениями серы в тяжелом нефтяном сырье 102) с образованием первого количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелом нефтяном сырье 102. Кондиционированное сырье может быть предварительно нагрето перед подачей в первый реактор 108а гидропереработки с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, или же оно может быть подано непосредственно в реактор 108а гидропереработки, где оно нагревается до температуры гидропереработки (например, гидрокрекинга), которая выше, чем температура разложения предшественника катализатора. Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора формируются в результате термоосаждения и реакции с серой в любом случае.

[0084] Первый и второй реакторы 108а, 108b гидропереработки могут быть любыми реакторами гидропереработки, известными в области техники. В предпочтительном варианте осуществления первый и второй реакторы 108а, 108b представляют собой реакторы с кипящим слоем, которые обладают признаками, общими для реакторов гидропереработки с кипящим слоем, известными в области облагораживания тяжелой нефти. Неограничивающие примеры включают системы H-Oil

и LC Fining. Газообразный водород (не показан) вводят под давлением в реакторы 108a, 108b с использованием известных средств. Гетерогенный катализатор кипящего слоя, известный в области техники, может использоваться в качестве твердого нанесенного катализатора, который, вместе с диспергированными частицами металсульфидного катализатора, представляет две формы катализатора гидропереработки (т.е. двойную каталитическую систему). Тяжелое нефтяное сырье, содержащее предшественник катализатора и/или образованные *in situ* диспергированные частицы металсульфидного катализатора, обычно непрерывно подается в первый реактор 108a гидропереработки. Первый и второй реакторы 108a, 108b гидропереработки работают при желаемых условиях гидропереработки, включающий в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности.

[0085] Первый поток облагороженной тяжелой нефти 110a, содержащий конвертированные продукты, диспергированные частицы металсульфидного катализатора и водород, отводится из первого реактора 108a и подается во второй реактор 108b гидропереработки (например, с кипящим слоем), который может работать аналогично первому реактору 108a гидропереработки (например, с кипящим слоем). Поскольку катализатор кипящего слоя сохраняется в первом реакторе 108a с кипящим слоем и не переносится с облагороженной тяжелой нефтью 110a во второй реактор 108b с кипящим слоем, второй реактор 108b с кипящим слоем будет включать в себя другое количество катализатора кипящего слоя. Однако, поскольку диспергированные частицы металсульфидного катализатора из первого реактора 108b удаляются и переносятся в облагороженную тяжелую нефть 110a, подаваемую во второй реактор 108b, как правило, не требуется добавлять дополнительный предшественник катализатора для образования дополнительного количества диспергированных частиц металсульфидного катализатора для использования во втором реакторе 108b (хотя это может быть сделано при необходимости). Дополнительное количество подпиточного газообразного водорода может быть подано во второй реактор 108b для по меньшей мере частичной компенсации водорода, израсходованного в первом реакторе 108a.

[0086] Второй поток облагороженной тяжелой нефти 110b, содержащий дополнительные конвертированные продукты, диспергированные частицы металсульфидного катализатора и водород, отводится из второго реактора 108b гидропереработки и подается в сепаратор 112, неограничивающим примером которого является горячий сепаратор. Газообразный поток 114 превратившихся в пар углеводородов и газ отводится из верхней части сепаратора 112, и жидкий поток 116 углеводородов, содержащий неконвертированные продукты, отводится из кубовой части сепаратора 112. Поток 114 летучих углеводородов и газа может быть дополнительно переработан ниже по потоку в продукты 118.

[0087] Жидкий поток 116 углеводородов, содержащий неконвертированные продукты и остаточные диспергированные частицы металсульфидного катализатора, подается в систему 120 деасфальтизации, которая схематически проиллюстрирована как

одиночный сосуд для простоты, но в действительности обычно включает в себя несколько сосудов, сепараторов и трубопроводов, как дополнительно проиллюстрировано ниже на фиг.5. Растворитель деасфальтизации (не показан) вводится в систему 120 деасфальтизации для отделения растворимых углеводородов от нерастворимых материалов, таких как асфальтены, металлы и другие нерастворимые вещества, которые удаляются в виде потока 122 пека, который может быть удален, рециркулирован как часть тяжелого нефтяного сырья, используемого в подсистеме гидропереработки тяжелой нефти, например, для получения дополнительного количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, и/или далее переработан в продукты 134.

[0088] Поток 124 деасфальтизированного масла из системы 120 деасфальтизации подается в реактор 128 гидропереработки, выполненный с возможностью гидропереработки деасфальтизированного масла. Деасфальтизированное масло, как правило, будет содержать существенно обедненное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в той степени, в какой система 120 деасфальтизации удалила значительную часть остаточных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в углеводородный поток 116. Соответственно, вторую часть 104b предшественника катализатора 104 преимущественно добавляют в деасфальтизированное масло 124 перед введением в реактор 128 гидропереработки для образования второго количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора внутри потока 126 кондиционированного деасфальтизированного масла.

[0089] Реактор 128 гидропереработки может быть подобен реакторам 108a, 108b для гидропереработки тяжелой нефти или же может отличаться от них. В некоторых вариантах осуществления реактор 128 может быть реактором с кипящим слоем, в котором используется гетерогенный катализатор в комбинации с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора. Поскольку деасфальтизированное масло содержит существенно меньшее количество асфальтенов, металлов и других загрязнителей, реактор 128 гидропереработки может быть выполнен с возможностью работы при значительно более высокой степени жесткости (например, при одном или более из повышенной температуры, конверсии и/или пропускной способности) для повышения или максимального увеличения эффективности. Существенное снижение содержания асфальтенов в деасфальтизированном масле может также позволить использовать меньшее количество предшественника катализатора и меньшее количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора по сравнению с количеством диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реакторах 108a, 108b для гидропереработки тяжелой нефти.

[0090] Концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемых в реакторах 108a, 108b для гидропереработки тяжелой нефти, определяется величиной первого количества 104a предшественника 104 катализатора, добавляемого к тяжелому нефтяному сырью 102, которое в некоторых случаях может быть восполнено дополнительными диспергированными частицами металлсульфидного катализатора путем

необязательной рециркуляции части пека 122, образованного системой 120 деасфальтизации, в тяжелое нефтяное сырье 102 и/или в один или оба реактора 108a, 108b.

[0091] Концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемых в реакторе 128 для гидропереработки деасфальтизированного масла, определяется величиной второго количества 104b предшественника 104 катализатора, добавляемого в деасфальтизированное масло 124, которое может содержать остаточные дополнительные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, которые сохраняются в деасфальтизированном масле 124, а не удаляются в пеке 122.

[0092] В некоторых вариантах осуществления концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемая в реакторе для гидропереработки деасфальтизированного масла, может находиться в диапазоне от примерно 2% до примерно 80%, или от примерно 3% до примерно 60%, или от примерно 4% до примерно 50%, или от примерно 5% до примерно 40%, или от примерно 6% до примерно 30% от концентрации диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемой в реакторе для гидропереработки тяжелой нефти.

[0093] На фиг.2 и фиг.3 схематически проиллюстрированы реакторы 200, 300 гидропереработки с кипящим слоем, которые могут использоваться для гидропереработки тяжелой нефти и деасфальтизированного масла в объединенных способах и системах для гидропереработки и деасфальтизации тяжелой нефти, описанных в настоящем документе. Каждый из реакторов 200, 300 гидропереработки с кипящим слоем может работать при желаемых условиях гидропереработки, включая желаемую степень жесткости реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, в зависимости от типа и качества подвергаемых гидропереработке тяжелой нефти или деасфальтизированного масла, а также желаемой скорости производства конвертированных продуктов.

[0094] Сырье, направляемое на гидропереработку, может включать в себя 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, и деасфальтизированное масло. Тяжелая нефть и кубовые остатки могут 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.4). 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).

[0095] На фиг.2 схематически показан реактор 200 гидропереработки с кипящим слоем, используемый в системе гидрокрекинга LC-Fining, разработанной C-E Lummus. Реактор 200 с кипящим слоем включает в себя впускное отверстие 206 в придонной части, через которое вводится сырье 202 и сжатый газообразный водород 204, и выпускное отверстие 208 в верхней части, через которое отводится гидропереработанный материал 210.

[0096] Реактор 200 с кипящим слоем также включает в себя зону 212 разуплотненного катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 214, который поддерживается в разуплотненном или псевдооживленном состоянии против действия силы тяжести восходящим движением жидких углеводородов и газа (схематически показанного в виде пузырьков 216) через реактор 200 с кипящим слоем. Нижний конец зоны 212 разуплотненного катализатора ограничен распределительной сетчатой плитой 218, которая отделяет зону 212 разуплотненного катализатора от нижней свободной от гетерогенного катализатора зоны 220, расположенной ниже распределительной сетчатой плиты 218. Распределительная сетчатая плита 218 выполнена с возможностью распределения газообразного водорода и углеводородов равномерно по всему реактору и предотвращает падение гетерогенного катализатора 214 под действием силы тяжести в нижнюю свободную от гетерогенного катализатора зону 220. Верхним концом зоны 212 разуплотненного катализатора является высота, на которой направленная вниз сила тяжести становится равной или превышает подъемную силу восходящего движения сырья и газа через реактор 200, когда гетерогенный катализатор 214 достигает заданного уровня разуплотнения или отделения. Над зоной 212 разуплотненного катализатора находится верхняя свободная от гетерогенного катализатора зона 222.

[0097] Углеводороды и другие материалы в реакторе 200 с кипящим слоем непрерывно рециркулируют из верхней свободной от гетерогенного катализатора зоны 222 в нижнюю свободную от гетерогенного катализатора зону 220 посредством рециркуляционного канала 224, расположенного в центре реактора 200 с кипящим слоем и соединенного с эбуляционным насосом 226 в донной части реактора 200. В верхней части рециркуляционного канала 224 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 228, через которую углеводороды и другие материалы в жидкости отводятся из верхней свободной от гетерогенного катализатора зоны 222. Материал, увлекаемый вниз через рециркуляционный канал 224, входит в нижнюю свободную от катализатора зону 220 и после этого проходит вверх через распределительную сетчатую плиту 218 и в зону 212 разуплотненного катализатора, где он смешивается со свежедобавленным сырьем 202 и газообразным водородом 204, поступающим в реактор 200 с кипящим слоем через впускное отверстие 206. Непрерывная циркуляция смешанных материалов вверх через реактор 200 с кипящим слоем эффективно сохраняет гетерогенный катализатор 214 в

разуплотненном или псевдооживленном состоянии в зоне 212 разуплотненного катализатора, минимизирует эффект каналирования, регулирует скорости реакции и распределяет теплоту, выделяемую в экзотермических реакциях гидрирования, для сохранения температуры реактора на безопасном уровне.

[0098] Свежий гетерогенный катализатор 214 может периодически вводиться в реактор 200 с кипящим слоем, например, в зону 212 разуплотненного катализатора, через впускную трубку 230 катализатора, которая проходит через верхнюю часть реактора 200 с кипящим слоем непосредственно в зону 212 разуплотненного катализатора. Отработанный гетерогенный катализатор 214 может периодически отводиться из зоны 212 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 232 катализатора, которая проходит из нижнего конца зоны 212 разуплотненного катализатора через распределительную сетчатую плиту 218 и в донную часть реактора 200. Следует иметь в виду, что выпускная трубка 232 катализатора не способна дифференцировать полностью отработанный катализатор, частично отработанный, но активный катализатор, и свежедобавленный катализатор, так что случайное распределение гетерогенного катализатора 214 обычно отводится из реактора 200 с кипящим слоем в качестве «отработанного» катализатора.

[0099] Гидропереработанный материал 210, отводимый из выпускного отверстия 208 реактора 200 с кипящим слоем, может вводиться в сепаратор 240 (например, горячий сепаратор, промежуточный дифференциальный сепаратор давления, колонну атмосферной перегонки или колонну вакуумной перегонки). Сепаратор 240 выполнен с возможностью отделения одной или более летучих фракций (или дистиллятов) 242 от нелетучей фракции (или жидкости) 244. Переведенные в летучее состояние фракции и газы 246 удаляются в одном месте (например, сверху) сепаратора 204, и нелетучая фракция 248, содержащая нелетучие жидкие углеводороды и твердые частицы, удаляется из другого места (например, снизу) сепаратора 204.

[0100] На фиг.3 схематически показан реактор 300 с кипящим слоем, используемый в системе гидрокрекинга H-Oil, разработанной Hydrocarbon Research Incorporated и лицензированной в настоящее время Axens. Реактор 300 с кипящим слоем включает в себя впускное отверстие 306, через которое вводится сырье 302 и сжатый газообразный водород 304, и выпускное отверстие 308, через которое отводится гидропереработанный материал 310.

[0101] Зона 312 разуплотненного катализатора, содержащая гетерогенный катализатор 314, ограничена распределительной сетчатой плитой 318, которая отделяет зону 312 разуплотненного катализатора от нижней свободной от катализатора зоны 330 ниже распределительной сетчатой плиты 318, и верхним концом 332, который определяет приблизительную границу между зоной 312 разуплотненного катализатора и верхней свободной от катализатора зоной 334. Пунктирная граничная линия 336 схематически иллюстрирует приблизительный уровень гетерогенного катализатора 314, когда он не находится в разуплотненном или псевдооживленном состоянии.

[0102] Углеводороды и другие материалы в реакторе 300 с кипящим слоем непрерывно рециркулируют с помощью рециркуляционного канала 338, соединенного с эбуляционным насосом 340, расположенным снаружи реактора 300. Материалы увлекаются через воронкообразную рециркуляционную чашу 342 из верхней свободной от катализатора зоны 334. Рециркуляционная чаша 342 имеет спиралевидную форму, которая помогает отделять пузырьки 316 водорода от рециркулирующего материала, проходящего вниз через рециркуляционный канал 338, чтобы предотвратить кавитацию эбуляционного насоса 340. Рециркулирующий материал входит в нижнюю свободную от катализатора зону 330, где он смешивается со свежим сырьем 302 и газообразным водородом 304, и смесь проходит через распределительную сетчатую плиту 318 в зону 312 разуплотненного катализатора. Свежий гетерогенный катализатор вводится в зону 312 разуплотненного катализатора через впускную трубку 344 катализатора, и отработанный гетерогенный катализатор отводится из зоны 312 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 346 катализатора.

[0103] Основным отличием между реактором 300 с кипящим слоем H-Oil и реактором 200 с кипящим слоем LC- Fining является местоположение эбуляционного насоса. Эбуляционный насос 340 в реакторе 300 H-Oil расположен снаружи от реакционной камеры. Рециркулирующий сырьевой материал вводится через рециркуляционное отверстие с распределителем 346 в донной части реактора 300. Рециркуляционное отверстие с распределителем 346 способствует равномерному распределению материалов в нижней свободной от катализатора зоне 330.

[0104] Гидропереработанный материал 310, отводимый из выпускного отверстия 308 реактора 300 с кипящим слоем, может вводиться в сепаратор 350 (например, горячий сепаратор, промежуточный дифференциальный сепаратор давления, колонну атмосферной перегонки или колонну вакуумной перегонки). Сепаратор 350 выполнен с возможностью отделения одной или более летучих фракций (или дистиллятов) 352 от нелетучей фракции (или жидкости) 354. Переведенные в летучее состояние фракции и газы 356 удаляются в одном месте (например, сверху) сепаратора 350, и нелетучая фракция 358, содержащая нелетучие жидкие углеводороды и твердые частицы, удаляется из другого места (например, снизу) сепаратора 350.

[0105] На фиг.5 схематически проиллюстрирована система 500 деасфальтизации, которая может использоваться для деасфальтизации частично облагороженной тяжелой нефти в объединенных способах и системах для гидропереработки и деасфальтизации тяжелой нефти, как описано в настоящем документе. Система 500 деасфальтизации включает в себя экстракторную установку 502, выполненную с возможностью приема и отделения растворимых углеводородов от асфальтенов и других нерастворимых материалов в углеводородных кубовых остатках с помощью сольвентной экстракции.

[0106] Углеводородные кубовые остатки 504, такие как кубовые остатки атмосферной или вакуумной колонны, объединяют с первым потоком 506а экстрагирующего растворителя, с образованием смешанного потока 508 кубовых

остатков-растворителя, который вводят в экстракторную установку 502. Углеводородные материалы в кубовых остатках 504, которые растворимы в растворителе, мигрируют в верхнюю часть экстракторной установки 502, где они нагреваются водяным паром 510 и удаляются в виде потока 512 деасфальтизированного масла (DAO)/растворителя. Нерастворимые вещества, включая асфальтены, металлы, по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, осадок и другие твердые вещества (в совокупности называемые «пеком»), оседают на дно экстракторной установки 502. Второй поток 506b растворителя добавляют в кубовую часть экстракторной установки 502, где он смешивается с нерастворимыми пековыми материалами с образованием потока 514 пека/растворителя, который отводится из донной части экстракторной установки 502. Эти два потока 512, 514 подвергаются дальнейшей переработке, как описано ниже, для удаления растворителя и получения потока 534 деасфальтизированного масла и потока 564 пека.

[0107] Поток 512 (DAO)/растворителя вводят в серию сепараторов 520a, 520b, 520c мгновенного испарения, за которыми следует вакуумный десорбер 530, для удаления растворителя. Поток 512 (DAO)/растворителя вводится в первый сепаратор 520a мгновенного испарения, который отделяет первый поток 522a растворителя от первого концентрированного потока 524a DAO/растворителя, которые пропускают в первый теплообменник 526a для передачи тепла от первого потока 522a растворителя к первому концентрированному потоку 524a DAO/растворителя. Первый концентрированный поток 524a (DAO)/растворителя вводится во второй сепаратор 520b мгновенного испарения, который отделяет второй поток 522b растворителя от второго концентрированного потока 524b DAO/растворителя, которые пропускают во второй теплообменник 526b для передачи тепла от второго потока 522b растворителя ко второму концентрированному потоку 524b DAO/растворителя. Второй концентрированный поток 524b (DAO)/растворителя вводится в третий сепаратор 520c мгновенного испарения, который отделяет третий поток 522c растворителя от третьего концентрированного потока 524c DAO/растворителя. Потоки 522a, 522b, 522c растворителя объединяются в один поток 522 растворителя, который направляется в барабан 540 для растворителя.

[0108] Третий концентрированный поток 524c DAO/растворителя вводится в вакуумный десорбер 528 DAO вместе с водяным паром 530, который отделяет поток 532a влажного растворителя от деасфальтизированного масла (DAO) 534, которое может быть подвергнуто дальнейшей гидропереработке с использованием реактора гидропереработки и диспергированного металлсульфидного катализатора, как описано в настоящем документе. Поток 532a влажного растворителя объединяют со вторым потоком 532b влажного растворителя из вакуумного десорбера пека, рассматриваемого ниже, с образованием объединенного потока 532 влажного растворителя, который компримируют компрессором 536 и направляют в барабан 540 для растворителя.

[0109] Поток 514 пека/растворителя пропускают и нагревают теплообменником 542, далее нагревают с помощью нагревателя 548 и вводят в сепаратор 550 мгновенного

испарения, который отделяет поток 552 растворителя от потока 554 концентрированного пека/растворителя. Поток 552 растворителя пропускают через теплообменник 542 для предварительного нагрева потока 514 пека/растворителя, объединенного с потоком 522 растворителя, удаленного из деасфальтизированного масла, и направляют в барабан 540 для растворителя.

[0110] Концентрированный поток 554 пека/растворителя вводят в вакуумный десорбер 560 пека вместе с водяным паром 562, который отделяет поток 532b влажного растворителя от потока 564 пека, который может быть переработан, удален и/или использован по любому назначению, такому как дорожный асфальт, и/или рециркулирован в реактор гидропереработки для получения дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, которые сохраняются в пеке. Поток 532b влажного растворителя объединяют с потоком 536a влажного растворителя из вакуумного десорбера 530 DAO, как описано выше.

[0111] Подпиточный растворитель 544 вводят в барабан 540 для растворителя, который отделяет воду 546 от обезвоженного растворителя 548, который делят на первый и второй потоки 506a, 506b растворителя и вводят в экстракторную установку 502, как описано выше.

[0112] На фиг.6 схематически проиллюстрирована система 600 гидропереработки и деасфальтизации, которая может быть использована в описываемых способах и системах, которая включает последовательное добавление диспергированного металлсульфидного катализатора для эффективной гидропереработки тяжелой нефти. Система 600 демонстрирует последовательное добавление диспергированного металлсульфидного катализатора с помощью установки SDA, включенной в установку с кипящим слоем по изобретению. Система 600 гидропереработки и деасфальтизации включает в себя подсистемы для гидропереработки тяжелой нефти, сольвентной деасфальтизации и гидропереработки деасфальтизированного масла, и выполнена с возможностью более экономичной и эффективной гидропереработки и деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья 602 в соответствии со способами и системами, описанными в настоящем документе.

[0113] Предшественник 604 катализатора, который может быть предпочтительно смешан с углеводородным разбавителем с образованием первого смешанного потока 604a разбавленного предшественника, объединяют с тяжелым нефтяным сырьем 602, используя один или более смесителей (не показаны), с образованием кондиционированного сырья 606. Кондиционированное сырье 606 пропускают через нагреватель 608 для по меньшей мере частичного термического разложения предшественника 604 катализатора и высвобождения металла, который вступает в реакцию с серой в тяжелом нефтяном сырье 602 и/или газообразным сероводородом, добавляемым в смесь, с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелом нефтяном сырье 602. Тяжелое нефтяное сырье 602 с образованными *in situ* диспергированными частицами катализатора из нагревателя 608 объединяют с первым потоком 610a нагретого и сжатого газообразного водорода и вводят

в первый реактор 614 гидропереработки с кипящим слоем. Первый реактор 614 с кипящим слоем работает при желаемых условиях гидропереработки, включающих в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с образованием облагороженной тяжелой нефти 616.

[0114] Облагороженная тяжелая нефть 616 из первого реактора 614 с кипящим слоем вводится в первый сепаратор 618, такой как горячий сепаратор, который отделяет первый переведенный в летучее состояние поток 620 газов и паров углеводородов от первого потока 622 жидких углеводородов. Переведенный в летучее состояние поток 620 объединяют со вторым переведенным в летучее состояние потоком 680 газов и паров углеводородов, образованным с помощью подсистемы гидропереработки деасфальтизированного масла, как описано ниже, и пропускают через установку 624 охлаждения газа. Охлажденный объединенный поток вводят во второй сепаратор 626, такой как сепаратор мгновенного испарения, для удаления газового потока 628 из второго потока 630 жидких углеводородов.

[0115] Газовый поток 628 пропускают через аминовый скруббер 632 высокого давления для получения частично очищенного газового потока 634, который пропускают через установку 636 очистки водорода для получения очищенного газообразного водорода 638. Очищенный газообразный водород 638 объединяют с подпиточным водородом 640, который компримируют с помощью компрессора 642 подпиточного водорода, с образованием объединенного потока 610 газообразного водорода, который пропускают через рециркуляционный компрессор 646, через нагреватель 612 и делят на первый и второй потоки 610а, 610б нагретого и сжатого газообразного водорода. Первый поток 610а водорода используют в первом реакторе 614 гидропереработки для гидропереработки тяжелой нефти, как обсуждалось выше. Второй поток 610б водорода используют во втором реакторе 674 гидропереработки для гидропереработки деасфальтизированного масла, как будет обсуждаться ниже.

[0116] Первый поток 622 жидких углеводородов из первого сепаратора 618 объединяют со вторым потоком 630 жидких углеводородов из второго сепаратора 626 и третьим потоком 682 жидких углеводородов, образованным с помощью подсистемы гидропереработки деасфальтизированного масла, как описано ниже, с образованием объединенного потока 684 жидких углеводородов. Объединенный поток 684 жидких углеводородов вводят в колонну 650 атмосферной перегонки, которая отделяет летучий атмосферный газойль 652 от атмосферных кубовых остатков 654. Атмосферные кубовые остатки 654 вводят в колонну 660 вакуумной перегонки, которая отделяет летучий вакуумный газойль 662 от вакуумных кубовых остатков 664.

[0117] Вакуумные кубовые остатки 664 вводят и перерабатывают с помощью системы 666 сольвентной деасфальтизации, такой как система 500 сольвентной деасфальтизации, проиллюстрированная на фиг.5, с образованием деасфальтизированного масла 668 и пека 670. Деасфальтизированное масло 668 объединяют со вторым потоком 604b разбавленного предшественника катализатора, пропускают через нагреватель 672,

объединяют со вторым потоком 610b нагретого и сжатого газообразного водорода и вводят во второй реактор 674 гидропереработки.

[0118] Второй реактор 674 с кипящим слоем работает при желаемых условиях гидропереработки, включающих в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с образованием облагороженного деасфальтизированного масла 676. Облагороженное деасфальтизированное масло 676 вводят в третий сепаратор 678, такой как горячий сепаратор, который отделяет второй переведенный в летучее состояние поток 680 газов и паров углеводородов, обсуждавшийся выше, от третьего потока 682 жидких углеводородов. Вторым переведенный в летучее состояние поток 680 объединяют с первым переведенным в летучее состояние потоком 620 и далее перерабатывают, как описано выше. Третий поток 682 жидких углеводородов объединяют с первым потоком 622 жидких углеводородов и вторым потоком 630 жидких углеводородов с образованием объединенного потока 684 жидких углеводородов и далее перерабатывают с помощью атмосферной и вакуумной перегонки, как отмечалось выше.

[0119] На фиг.7 схематически проиллюстрирован другой вариант осуществления объединенной системы 700 гидропереработки и деасфальтизации, которая может быть использована в соответствии с описываемыми способами и системами, с последовательным добавлением диспергированных частиц металлсульфидного катализатора для эффективной гидропереработки тяжелой нефти. Объединенная система 700 гидропереработки и деасфальтизации включает в себя подсистему гидропереработки тяжелой нефти с несколькими (например, одним или двумя) реакторами с кипящим слоем, подсистему сольвентной деасфальтизации и подсистему гидропереработки деасфальтизированного масла с помощью реактора с кипящим слоем. Система 700 максимально повышает эффективность катализатора и скорость образования конвертированных продуктов для любого данного тяжелого нефтяного сырья, включая нестандартное сырье более низкого качества. Подсистемы гидропереработки тяжелой нефти, сольвентной деасфальтизации и гидропереработки деасфальтизированного масла могут включать в себя или основываться на существующей технологии гидропереработки и деасфальтизации.

[0120] Как проиллюстрировано на фиг.7, объединенная система 700 гидропереработки и деасфальтизации выполнена с возможностью переработки тяжелого нефтяного сырья 702. Предшественник 703 катализатора смешивают с углеводородным разбавителем 704 в смесительной системе 705 с образованием разбавленной смеси предшественника 706, которую добавляют в тяжелое нефтяное сырье 702 для образования кондиционированного сырья. Смесительная система 705 может включать в себя один или более известных в данной области смесителей для смешивания углеводородных материалов, таких как один или несколько статических проточных смесителей и/или смесителей с высоким сдвигом. Разбавленная смесь 706 предшественника может быть смешана с тяжелым нефтяным сырьем 702 с использованием одного или более

смесителей, известных в данной области, для смешивания углеводородных материалов, таких как один или более статических проточных смесителей и/или смесителей с высоким усилием сдвига (не показаны), с целью предпочтительного и тщательного перемешивания предшественника катализатора в тяжелой нефти 702 до молекулярного уровня перед нагреванием для разложения предшественника катализатора. Уравнительный бак 708 может способствовать смешиванию смеси 706 разбавленного предшественника и тяжелого нефтяного сырья 702, обеспечивать продолжительное время пребывания для улучшения перемешивания и быть приспособленным под различные количества материалов и/или колебания расхода.

[0121] Кондиционированное тяжелое нефтяное сырье 709 из уравнительного бака 708 подвергают компримированию и предварительному нагреву, что вызывает по меньшей мере частичное разложение предшественника катализатора и образование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* с тяжелой нефтью 702. Газообразный водород 716 компримируют, предварительно нагревают и вводят в первый реактор 710а с кипящим слоем наряду с кондиционированным, компримированным и предварительно нагретым сырьем 709. Первый реактор 710а с кипящим слоем работает при желаемых условиях гидропереработки, включающих в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с образованием первого облагороженного углеводородного материала 720а. В первом реакторе 710а с кипящим слоем используется двойная каталитическая система, содержащая диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и гетерогенный катализатор кипящего слоя, каждый из которых катализирует предпочтительные реакции гидропереработки в реакторе 710а.

[0122] Первый облагороженный углеводородный материал 720а, который содержит по существу такую же концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемую в первом реакторе 710а с кипящим слоем, вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 716 во второй реактор 710b с кипящим слоем, который работает при желаемых условиях гидропереработки, включающих в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с образованием второго облагороженного углеводородного материала 720b. Во втором реакторе 710b с кипящим слоем используется двойная каталитическая система, содержащая диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и гетерогенный катализатор кипящего слоя, каждый из которых катализирует предпочтительные реакции гидропереработки в реакторе 710b.

[0123] Второй облагороженный углеводородный материал 720b, образуемый вторым реактором 710b с кипящим слоем, который содержит остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, вводится в сепаратор 771, такой как горячий сепаратор или промежуточный дифференциальный сепаратор давления, который отделяет газы и переведенные в парообразное состояние углеводороды 772 от углеводородных кубовых остатков 774, содержащих неконвертированные углеводороды и

асфальтены, металлы, остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, осадок и другие нелетучие материалы.

[0124] Углеводородные кубовые остатки 774 направляют в систему 776 сольVENTной деасфальтизации, такую как система 500 сольVENTной деасфальтизации, проиллюстрированная на фиг.5, которая отделяет деасфальтизированное масло 780 от пека 782. По меньшей мере часть остаточных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в углеводородных кубовых остатках 774 обычно сохраняется в пеке 782, а не в деасфальтизированном масле 780. В некоторых случаях, по существу все остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора остаются в пеке 782. Пек 782 можно использовать по любому назначению, включая гранулирование и сжигание в качестве топлива, использование в качестве рециркуляционного потока 786 пека для добавления дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в подсистему гидропереработки тяжелой нефти или использование в качестве асфальта 788 (например, для дорожного покрытия).

[0125] Поток 780 деасфальтизированного масла смешивают с дополнительным количеством предшественника 778 катализатора, который может быть получен в виде разбавленной смеси предшественника, подобной смеси 706, но обычно в более низкой концентрации, чем вводится в первый реактор 710а с кипящим слоем, с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора образуются или будут образовываться *in situ* при нагревании и термическом разложении предшественника катализатора. Кондиционированное деасфальтизированное масло, с предварительным нагревом или без него, вводится в третий реактор 710с гидропереработки с кипящим слоем вместе с компримированным водородом 716. Третий реактор 710с работает при желаемых условиях гидропереработки, включающих в себя желаемую жесткость реактора на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с образованием третьего обогащенного углеводородного материала 720с. В третьем реакторе 710с с кипящим слоем используется двойная каталитическая система, содержащая диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и гетерогенный катализатор кипящего слоя, каждый из которых катализирует предпочтительные реакции гидропереработки в реакторе 710с.

[0126] Третий обогащенный углеводородный материал 720с, образованный в третьем реакторе 710с с кипящим слоем, объединяют с газами и переведенными в состояние пара углеводородами 772 из сепаратора 771 подсистемы гидропереработки тяжелой нефти и направляют в высокотемпературный сепаратор 742а (т.е. горячий сепаратор). Высокотемпературный сепаратор 742а отделяет газы и пары 746а углеводородов от первых нелетучих жидких углеводородов 748а. Переведенные в летучее состояние материалы 246а проходят через теплообменник 750, который отводит тепло, используемое для предварительного нагрева газообразного водорода 716, перед его подачей в реакторы 710а, 710б, 710с с кипящим слоем. Несколько охлажденная летучая

фракция 746a направляется в среднетемпературный сепаратор 742b, который отделяет оставшийся летучий материал 746b от второго потока 748b нелетучих жидких углеводородов, который образуется в результате охлаждения теплообменником 750. Оставшийся летучий материал 746b направляется в низкотемпературный сепаратор 242c для дальнейшего разделения на газообразный материал 752c и первую дегазированную жидкость 748c.

[0127] Второй нелетучий жидкий углеводород 748b из среднетемпературного сепаратора 742b объединяют с первым нелетучим жидким углеводородом 748a из высокотемпературного сепаратора 742a, и объединенный поток жидких углеводородов направляют в сепаратор 742d низкого давления. Сепаратор 742d низкого давления отделяет богатый водородом газ 752d от второй дегазированной жидкости 748d, которую направляют вместе с первой дегазированной жидкостью 748c из низкотемпературного сепаратора 742c во внутреннюю систему 760, которая включает в себя одну или более перегонных колонн, в том числе колонну вакуумной перегонки, где материалы разделяются на фракции продуктов, включающие более легкие углеводороды и кубовые остатки перегонки.

[0128] Газообразный поток 752c из низкотемпературного сепаратора 742c очищают в отходящий газ, продувочный газ и газообразный водород 716. Газообразный водород 716 компримируют, смешивают с сжатым подпиточным газообразным водородом 716a, и либо пропускают через теплообменник 750, нагревают и вводят в первый реактор 710a с кипящим слоем, либо вводят непосредственно во второй и третий реакторы 710b и 710c с кипящим слоем.

[0129] На фиг.8 схематически проиллюстрирован пример системы 800 гидропереработки с кипящим слоем, в которой используется двойная каталитическая система диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора кипящего слоя. Система 800 гидропереработки с кипящим слоем может применяться как в подсистеме гидропереработки тяжелой нефти, так и в подсистеме гидропереработки деасфальтизированного масла объединенных способов и систем. Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть образованы отдельно и затем добавлены в реактор с кипящим слоем, образуя, вместе с гетерогенным катализатором, двойную каталитическую систему. В качестве альтернативы или дополнительно, по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора может быть образована *in situ* внутри реактора с кипящим слоем.

[0130] Система 800 гидропереработки с кипящим слоем включает в себя реактор 830 с кипящим слоем и сепаратор 804 (такой как горячий сепаратор или перегонная колонна). Предшественник 802 катализатора смешивают с углеводородным разбавителем 804 в одном или более предварительных смесителях 806 с образованием разбавленной смеси 809 предшественника. Разбавленную смесь 809 предшественника добавляют в тяжелое нефтяное или деасфальтизированное масляное сырье 808 и смешивают с сырьем в одном или более смесителях 810 с образованием кондиционированного сырья 811.

Кондиционированное сырье 811 подают в уравнильный резервуар 812 с циркуляционным насосом 814, чтобы вызвать дополнительное перемешивание и диспергирование предшественника 802 катализатора в сырье 808. Кондиционированное сырье из уравнильного резервуара 812 компримируют с помощью одного или более насосов 816, пропускают через предварительный нагреватель 818 и подают в реактор 830 с кипящим слоем вместе с газообразным водородом 820 через впускное отверстие 836, расположенное по месту или вблизи донной части реактора 830 с кипящим слоем.

[0131] Реактор 830 с кипящим слоем включает в себя углеводородный материал 826 и зону 842 разуплотненного катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 844, типичный для реакторов с кипящим слоем. Нижняя свободная от гетерогенного катализатора зона 848 расположена ниже зоны 842 разуплотненного катализатора, и верхняя свободная от гетерогенного катализатора зона 850 расположена выше зоны 842 разуплотненного катализатора. Диспергированные частицы 824 металлсульфидного катализатора диспергированы по всему углеводородному материалу 826 внутри реактора 830 с кипящим слоем, включая зону 842 разуплотненного катализатора и свободные от гетерогенного катализатора зоны 848, 850, тем самым являясь доступными для стимулирования благоприятных реакций облагораживания в отсутствие гетерогенного катализатора 844.

[0132] Углеводородный материал 826 в реакторе 830 с кипящим слоем непрерывно рециркулирует из верхней свободной от гетерогенного катализатора зоны 850 в нижнюю свободную от гетерогенного катализатора зону 848 посредством рециркуляционного канала 852, соединенного с эбуляционным насосом 854. В верхней части рециркуляционного канала 852 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 856, через которую углеводородный материал 826, содержащий диспергированные частицы катализатора 824, отводится из верхней свободной от гетерогенного катализатора зоны 850. Рециркулированный углеводородный материал 826 смешивается с новым кондиционированным сырьем и газообразным водородом 820.

[0133] Свежий гетерогенный катализатор 844 вводится в реактор 830 с кипящим слоем через впускную трубку 858 катализатора, и отработанный гетерогенный катализатор 844 отводится через выпускную трубку 860 катализатора. Диспергированные частицы 824 металлсульфидного катализатора обеспечивают дополнительную каталитическую активность внутри зоны 842 разуплотненного катализатора, в рециркуляционном канале 852 и в нижней и верхней свободных от гетерогенного катализатора зонах 848, 850. Добавление водорода в углеводороды вне гетерогенного катализатора 844 минимизирует образование осадка и предшественников кокса, которые часто вызывают дезактивацию гетерогенного катализатора.

[0134] Реактор 830 с кипящим слоем кроме того включает в себя выпускное отверстие 838 по месту или вблизи верхней части, через которое отводятся конвертированные материалы 840. Конвертированные материалы 840 вводятся в сепаратор 804, который отделяет одну или большее число летучих фракций 805, которые

отводятся из верхней части горячего сепаратора 804, от фракции 807 кубовых остатков, которая отводится из донной части сепаратора 804. Фракция 807 кубовых остатков содержит остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, схематически показанные как частицы 824" катализатора. При необходимости, по меньшей мере часть фракции 807 кубовых остатков может быть рециркулирована обратно в реактор 830 с кипящим слоем для образования части сырьевого материала и для обеспечения дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. В качестве альтернативы, фракция 807 кубовых остатков может быть дополнительно переработана с использованием расположенного ниже по потоку технологического оборудования, например, другого реактора с кипящим слоем, перегонной колонны, установки деасфальтизации, и тому подобного.

[0135] Системы гидропереработки обычно сконфигурированы и эксплуатируются таким образом, чтобы стимулировать реакции гидрокрекинга, а не просто жесткие реакции гидропереработки, такие как гидроочистка. 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.

[0136] Чтобы стимулировать более жесткие реакции гидрокрекинга, а не менее жесткие 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 ч⁻¹ до примерно 0,45 ч⁻¹, более предпочтительно в диапазоне от примерно 0,1 ч⁻¹ 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).

[0137] Системы гидропереработки, описанные в настоящем изобретении, могут приводить к общей конверсии кубовых остатков в диапазоне от примерно 60% до примерно 95%, предпочтительно в диапазоне от примерно 75% до примерно 90%. Предпочтительный диапазон степени конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различий в сложности переработки сырья различного типа.

[0138] Работа реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы может привести к такому же или меньшему загрязнению

оборудования по сравнению с работой реактора с кипящим слоем с одним только гетерогенным катализатором. Например, скорость загрязнения оборудования при использовании двойной каталитической системы, а не одного только гетерогенного катализатора, может привести к одному или более из следующих преимуществ: (i) снижению частоты остановок теплообменника и/или остановок перегонной колонны для очистки; (ii) снижению частоты замен или очистки фильтров и сетчатых фильтров; (iii) снижению частоты переключений на запасные теплообменники; (iv) снижению скорости уменьшения температур обшивки в оборудовании, таком как теплообменники, сепараторы или перегонные колонны; (v) снижению скорости повышения температур металлических труб печи; и (vi) снижению скорости повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников.

[0139] На фиг.9 схематически проиллюстрирована пилотная установка 900, содержащая реакторы 912, 912' с кипящим слоем, которые могут быть использованы для тестирования и проверки аспектов подсистем гидропереработки тяжелой нефти и гидропереработки деасфальтизированного масла, используемых в комбинированных способах и системах гидропереработки и деасфальтизации, описанных в настоящем документе. Пилотная установка 900 включает в себя смешивающее устройство 902 для смешивания тяжелого нефтяного или деасфальтизированного масляного сырья, углеводородного разбавителя и предшественника катализатора (например, молибден-2-этилгексаноата, 15% масс. молибдена), с тяжелым нефтяным сырьем (вместе показаны как 501) с образованием кондиционированного сырья. Пунктирные линии указывают на периодическую переработку, хотя использование непрерывной переработки находится в пределах объема изобретения. Более тщательное смешивание достигается за счет первоначального предварительного смешивания предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которую затем смешивают с сырьем. Гидроочищенный тяжелый вакуумный газойль может использоваться в качестве углеводородного разбавителя. В одном варианте осуществления разбавленная смесь предшественника может быть приготовлена таким образом, что 1 массовая часть разбавленной смеси предшественника может быть добавлена к 99 массовым частям сырья для достижения целевой концентрации диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в сырье. Например, для одного экспериментального исследования с целевой концентрацией 30 ч/млн диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в кондиционированном сырье (где концентрация выражена в расчете на концентрацию металла, а не общую массу предшественника катализатора), разбавленная смесь предшественника может быть получена при концентрации металла 3000 ч/млн.

[0140] Для сравнительных испытаний, в которых не используется диспергированный металлсульфидный катализатор, к исходному сырью может быть добавлен углеводородный разбавитель (например, гидроочищенный тяжелый вакуумный газойль) в той же пропорции 1 массовая часть HVGO к 99 массовых частей сырья. Это

гарантирует, что фоновая композиция является одинаковой в испытаниях с использованием двойной каталитической системы и в испытаниях с использованием одного только гетерогенного катализатора кипящего слоя, что позволяет сравнивать результаты испытаний напрямую.

[0141] Гетерогенным катализатором может быть коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторах с кипящим слоем. Кондиционированное сырье рециркулируют из смесительной емкости 902 и обратно с помощью насоса 904, аналогично использованию уравнивающего резервуара и циркуляционного насоса в промышленной установке. Высокоточный поршневой насос 906 прямого вытеснения используется для всасывания кондиционированного сырья из контура рециркуляции и сжатия его до давления реактора. Газообразный водород 908 подается в сжатое сырье, и полученная в результате смесь проходит через предварительный нагреватель 910 перед введением в первый реактор 912 с кипящим слоем опытного масштаба.

[0142] В некоторых вариантах осуществления, каждый реактор 912, 912' с кипящим слоем опытного масштаба может иметь внутренний объем примерно 3000 мл, хотя при необходимости могут использоваться и другие размеры. Высота осажденного слоя катализатора в каждом реакторе 912, 912' с кипящим слоем схематически показана нижней пунктирной линией 916, и верхняя граница зоны разуплотненного катализатора в процессе использования схематически показана верхней пунктирной линией 918. Сетчатый проволочный кожух 914 используется для предотвращения случайного вытекания гетерогенного катализатора из реакторов. Каждый реактор 912, 912' оборудован рециркуляционной линией 911, 911' и рециркуляционным насосом 913, 913', который обеспечивает требуемую скорость потока в реакторах 912, 912' для разуплотнения слоя гетерогенного катализатора. В некоторых вариантах осуществления суммарный объем обоих реакторов 912, 912' и их соответствующих рециркуляционных линий 911, 911' может составлять 6700 мл, хотя при необходимости могут использоваться и другие объемы. Суммарный объем является объемом тепловой реакции системы и может использоваться в качестве основы для расчета часовой объемной скорости жидкости (LHSV), которая близка к пропускной способности, но нормирована для устранения влияния размера реактора и обратно пропорциональна времени пребывания углеводородных материалов в реакторах 912, 912'.

[0143] Облагороженный углеводородный материал 920, образующийся в первом реакторе 912, транспортируется вместе с дополнительным водородом 908' во второй реактор 912' для дополнительной гидропереработки и облагораживания. Дополнительно облагороженный материал 920' из второго реактора 912' может вводиться в горячий сепаратор 922 для отделения низкокипящих углеводородных продуктов и газов 924 от неконвертированной жидкой фракции 926. Газы и пары 924 углеводородного продукта могут быть охлаждены и направлены в холодный сепаратор 928, который дополнительно разделяет их на газы 930 и конвертированные углеводородные продукты, которые могут быть извлечены в виде головного погона 932 сепаратора.

[0144] Жидкая фракция 926 из горячего сепаратора 922 может быть дополнительно переработана с использованием отдельной (автономной) установки периодической вакуумной перегонки (не показана) для получения кубового остатка 934 сепаратора. Хотя вакуумная перегонка в коммерческих установках выполняется в перегонной колонне непрерывного действия, установка периодической перегонки может использоваться для испытаний пилотной установки в целях дополнительного изучения.

III. СПОСОБЫ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ И ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

[0145] На фиг.10 - фиг.12 представлены блок-схемы, иллюстрирующие приводимые в качестве примера способы гидропереработки тяжелой нефти в сочетании с сольвентной деасфальтизацией и последовательным добавлением диспергированного металлсульфидного катализатора.

[0146] На фиг.10 проиллюстрирован приводимый в качестве примера способ 1000 последовательного добавления диспергированного металлсульфидного катализатора в сочетании с сольвентной деасфальтизацией для эффективной гидропереработки тяжелой нефти.

[0147] Стадия 1002 включает в себя стадии добавления первого количества предшественника катализатора к тяжелой нефти и нагревания тяжелой нефти с образованием первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти. Как описано в настоящем документе, предшественник катализатора, при нагревании выше температуры своего разложения, разлагается с высвобождением металла и реагирует с серой в тяжелой нефти с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Предпочтительно, чтобы предшественник катализатора был в высокой степени диспергирован в тяжелой нефти для образования кондиционированного сырья перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием частиц металлсульфидного катализатора. Чем более тщательно и тонко предшественник катализатора диспергирован в тяжелой нефти, тем мельче будут образующиеся частицы катализатора. Более мелкие частицы катализатора являются более многочисленными и имеют большую площадь поверхности, чем более крупные частицы катализатора, что значительно повышает каталитическую активность.

[0148] Чтобы обеспечить тщательное перемешивание предшественника катализатора с тяжелой нефтью, предпочтительно сначала смешать предшественник катализатора с углеводородным разбавителем для получения смеси предшественника катализатора, после чего осуществить смешивание смеси предшественника катализатора с тяжелой нефтью для получения кондиционированного сырья. Поскольку углеводородные разбавители, как правило, не требуют такой высокой температуры, как тяжелая нефть, чтобы оставаться текучей жидкостью, образование смеси предшественника катализатора является предпочтительным, поскольку оно может дополнительно помочь предотвратить преждевременное разложение предшественника катализатора, вызванное нагревом, до того, как он будет тщательно перемешан с тяжелой нефтью.

[0149] Стадия 1004 включает стадию гидропереработки тяжелой нефти,

содержащей первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в одном или более реакторах, работающих в условиях гидропереработки, для получения облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные продукты. Условиями гидропереработки могут быть любые условия, подходящие для гидропереработки тяжелой нефти. В некоторых вариантах осуществления условия гидропереработки могут представлять собой условия гидрокрекинга, как обсуждается в настоящем документе. Гидропереработка тяжелой нефти может быть выполнена с использованием известных реакторов гидропереработки, включая реактор (реакторы) с кипящим слоем, реактор (реакторы) с неподвижным слоем и реактор (реакторы) с суспензионной фазой.

[0150] Выходящий поток из одного или более реакторов гидропереработки подвергается одному или более процессам разделения, таким как мгновенная сепарация, горячая сепарация, атмосферная перегонка и вакуумная перегонка, для отделения одного или более летучих веществ от жидкого углеводородного материала, который содержит асфальтены, металлы, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, осадок, высококипящие углеводороды и другие нелетучие материалы.

[0151] Стадия 1006 включает в себя подвергание по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти, полученной на стадии 1004, сольвентной деасфальтизации с получением деасфальтизованного масла и пека. Предпочтительно, материал, который подвергается сольвентной деасфальтизации, преимущественно представляет собой жидкий углеводородный материал, полученный на стадии 1004, путем подвергания облагороженной тяжелой нефти одному или более процессам разделения. Это гарантирует, что более ценные углеводородные продукты не подвергаются сольвентной деасфальтизации, что снизило бы общую эффективность и экономические выгоды от сочетания гидропереработки с сольвентной деасфальтизацией. Стадия 1006 подвергания углеводородного остатка или кубового материала сольвентной деасфальтизации может быть осуществлена с использованием известных способов сольвентной деасфальтизации. В некоторых вариантах осуществления сольвентная деасфальтизация может быть выполнена с использованием системы сольвентной деасфальтизации, показанной на фиг.5, и/или способа сольвентной деасфальтизации, показанного на фиг.12 и обсуждаемого в настоящем документе.

[0152] Стадия 1008 включает стадии добавления второго количества предшественника катализатора в деасфальтизованное масло, полученное на стадии 1006, и нагревания деасфальтизованного масла с образованием вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизованном масле. Поскольку предшественник катализатора обычно термически разлагается при нагревании выше температуры своего разложения, предпочтительно, чтобы предшественник катализатора был в высокой степени диспергирован в деасфальтизованном масле для образования кондиционированного деасфальтизованного сырья перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием вторых частиц металлсульфидного катализатора. Чем более

тщательно и тонко предшественник катализатора диспергирован в деасфальтизированном масле, тем более мелкими и более каталитически активными будут образующиеся частицы катализатора. Может быть предпочтительным смешать второе количество предшественника катализатора с углеводородным разбавителем для получения второй смеси предшественника катализатора, после чего осуществить смешивание второй смеси предшественника катализатора с деасфальтизированным маслом для получения кондиционированного деасфальтизированного масла перед нагреванием деасфальтизированного масла и образованием вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0153] Стадия 1010 включает стадию гидропереработки деасфальтизированного масла, содержащего вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в одном или более реакторах, работающих в условиях гидропереработки, для получения облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные продукты. Условиями гидропереработки могут быть любые условия, подходящие для гидропереработки деасфальтизированного масла. В некоторых вариантах осуществления условия гидропереработки могут представлять собой условия гидрокрекинга. Гидропереработка деасфальтизированного масла может быть выполнена с использованием известных реакторов гидропереработки, включая реактор (реакторы) с кипящим слоем, реактор (реакторы) с неподвижным слоем и реактор (реакторы) с суспензионной фазой.

[0154] Выходящий поток из одного или более реакторов гидропереработки для деасфальтизированного масла подвергается одному или более процессам разделения, таким как мгновенная сепарация, горячая сепарация, атмосферная перегонка и вакуумная перегонка, для отделения одного или более летучих веществ от нелетучего материала, который содержит асфальтены, металлы, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, осадок, высококипящие углеводороды и другие нерастворимые материалы. Предпочтительно нелетучий материал подвергают сольвентной деасфальтизации, как показано на фиг.6, например, объединяют с остаточным материалом, полученным на стадии 1004 посредством одного или более процессов разделения после гидропереработки тяжелой нефти, и затем подвергают сольвентной деасфальтизации на стадии 1006.

[0155] На фиг.11 проиллюстрирован другой приводимый в качестве примера способ 1100 последовательного добавления диспергированного металлсульфидного катализатора в сочетании с сольвентной деасфальтизацией для эффективной гидропереработки тяжелой нефти. Способ 1100 специфически предусматривает использование одного или более реакторов с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти и деасфальтизированного масла.

[0156] Стадия 1102 включает стадию нагревания тяжелой нефти, содержащей первое количество предшественника катализатора, с образованием первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти. Как обсуждалось в настоящем документе, предпочтительно, чтобы предшественник

катализатора был в высокой степени диспергирован в тяжелой нефти перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием частиц металлсульфидного катализатора. Чтобы обеспечить тщательное смешивание предшественника катализатора с тяжелой нефтью, предшественник катализатора может быть предварительно смешан с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника катализатора, которую смешивают с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти перед образованием дисперсных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0157] Стадия 1104 включает стадию гидропереработки тяжелой нефти в первом реакторе гидропереработки с кипящим слоем, работающем в желаемых условиях жесткости на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор кипящего слоя и первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, для получения облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные продукты. Условиями гидропереработки могут быть любые условия, подходящие для гидропереработки тяжелой нефти, например, условия гидрокрекинга.

[0158] Стадия 1106 включает в себя стадию гидропереработки по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти со стадии 1104, такой как жидкий углеводородный материал, полученный одним или более способами разделения, во втором реакторе гидропереработки с кипящим слоем, работающем в желаемых условиях жесткости на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор кипящего слоя и первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, для получения второй облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные продукты.

[0159] Стадия 1108 включает в себя подвергание первой обогащенной тяжелой нефти и/или второй обогащенной тяжелой нефти одному или более процессам разделения, таким как горячая сепарация, атмосферная перегонка и вакуумная перегонка, для отделения одной или более низкокипящих фракций от одной или более жидких углеводородных фракций, которые обычно содержат асфальтены, металлы, первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, осадок, высококипящие углеводороды и другие нелетучие материалы.

[0160] Стадия 1110 включает в себя подвергание по меньшей мере части из одной или более жидких углеводородных фракций со стадии 1108 процессу сольвентной деасфальтизации с образованием деасфальтизованного масла и пека. Сольвентная деасфальтизация может быть осуществлена с использованием известных способов и систем сольвентной деасфальтизации. В некоторых вариантах осуществления сольвентная деасфальтизация может быть выполнена с использованием системы сольвентной деасфальтизации, показанной на фиг.5, и/или способа сольвентной деасфальтизации, показанного на фиг.12 и обсуждаемого в настоящем документе.

[0161] Стадия 1112 включает в себя стадию нагревания деасфальтизованного масла со стадии 1110, содержащего второе количество предшественника катализатора, для

образования вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле. Предпочтительно диспергировать предшественник катализатора в деасфальтизированном масле перед термическим разложением предшественника катализатора и образованием частиц металлсульфидного катализатора. Чтобы обеспечить тщательное смешивание предшественника катализатора с деасфальтизированным маслом, предшественник катализатора может быть предварительно смешан с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которую смешивают с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла перед образованием второго количества дисперсных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0162] Стадия 1114 включает в себя стадию гидропереработки деасфальтизированного масла, например, в реакторе гидропереработки с кипящим слоем, работающем в желаемых условиях жесткости на основе температуры, конверсии и пропускной способности, с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор кипящего слоя и вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, для получения облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные продукты. Условиями гидропереработки могут быть любые условия, подходящие для гидропереработки деасфальтизированного масла, например, условия гидрокрекинга.

[0163] Выходящий поток гидропереработки деасфальтизированного масла может быть подвергнут одному или более процессам разделения, таким как горячая сепарация, атмосферная перегонка и вакуумная перегонка, для отделения одной или более летучих фракций от нелетучей фракции, которая содержит асфальтены, металлы, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, осадок, высококипящие углеводороды и другие нерастворимые материалы. Нелетучий материал может также быть подвергнут сольвентной деасфальтизации, как показано на фиг.6, например, с помощью объединения с остаточным материалом (материалами), полученным на стадии 1104 и/или стадии 1106, посредством одного или более процессов разделения, и подвергнут сольвентной деасфальтизации, как на стадии 1110.

[0164] На фиг.12 показан пример способа 1200 сольвентной деасфальтизации остаточного углеводородного материала с отделением нерастворимого пека от растворимого деасфальтизированного масла. Способ 1200 может быть осуществлен с использованием любой желаемой системы сольвентной деасфальтизации, такой как система 500 деасфальтизации, проиллюстрированная на фиг.5, или аналогичная.

[0165] Стадия 1202 включает в себя введение остаточного углеводородного материала и растворителя в экстракторную установку, смешивание углеводородного остатка и растворителя выше по потоку и/или в экстракторной установке. Растворитель может представлять собой любой растворитель, подходящий для сольвентной деасфальтизации углеводородного материала, содержащего нерастворимые вещества, такие как асфальтены, металлы, диспергированные частицы металлсульфидного

катализатора, осадок и другие твердые материалы. Предпочтительно, парафиновые растворители, такие как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан, могут быть использованы и эффективны при растворении растворимых углеводородов, а также имеют достаточно низкую вязкость для удаления нерастворимых пеков, например, с помощью центрифугирования и/или гравитационного осаждения. Более легкие растворители (например, C_3 и C_4) удаляют значительное количество ароматических соединений и смол и обеспечивают меньший «подъем» DAO, в то время как более тяжелые растворители (например, C_5 - C_7) извлекают больше ароматических соединений и смол и, соответственно, позволяют достичь более высокого подъема.

[0166] Стадия 1204 включает в себя удаление первого потока, содержащего растворенную углеводородную фракцию и первую порцию экстрагирующего растворителя, из экстракторной установки, и подвергание первого потока мгновенному разделению с последующей вакуумной десорбцией для получения деасфальтизированного масла и первого извлеченного растворителя. Как показано на фиг.5, система деасфальтизации может включать в себя ряд сепараторов мгновенного испарения, которые удаляют экстракционный растворитель из деасфальтизированного масла поэтапно. Такой поэтапный процесс сепарации максимально увеличивает пропускную способность и сводит к минимуму время пребывания в любом отдельном сепараторе мгновенного испарения. При вакуумной десорбции может использоваться водяной пар для дополнительного нагрева жидкого материала, остающегося после мгновенной сепарации, чтобы обеспечить по существу тщательное удаление любого оставшегося растворителя из деасфальтизированного масла. Из-за этого первый извлеченный растворитель может содержать остаточную влагу, которую можно удалить, например, с помощью барабана для растворителя, который допускает разделение фаз и слив отделенной воды.

[0167] Стадия 1206 включает в себя удаление второго потока, содержащего нерастворимую фракцию пека и вторую порцию растворителя, из экстракторной установки и подвергание второго потока мгновенному разделению с последующей вакуумной десорбцией для получения пека и второго извлеченного растворителя. Как показано на фиг.5, система деасфальтизации может включать в себя нагреватель для предварительного нагрева потока пек/растворитель, чтобы гарантировать, что высокий процент остаточного растворителя удаляется мгновенной сепарацией перед вакуумной десорбцией. Это повышает эффективность и снижает необходимость использования нескольких сепараторов мгновенного испарения. При вакуумной десорбции может использоваться водяной пар для дополнительного нагрева оставшейся смеси пек/растворитель из сепаратора мгновенного испарения, чтобы обеспечить по существу тщательное удаление любого оставшегося растворителя из пека. Второй извлеченный растворитель может поэтому содержать остаточную влагу, которую можно удалить, используя барабан для растворителя, который допускает разделение фаз и слив отделенной воды.

[0168] Стадия 1208 включает в себя рециркуляцию по меньшей мере части первого и второго извлеченных растворителей в экстракторную установку, необязательно с добавочным растворителем для компенсации растворителя, который теряется в потоках деасфальтизированного масла и пека. Первая часть растворителя может быть добавлена в экстракторную установку вместе с жидким углеводородным материалом, подвергнутым сольвентной деасфальтизации, и вторая часть растворителя может быть добавлена по месту или вблизи донной части экстракторной установки, чтобы способствовать удалению потока пек/растворитель. В отсутствие добавления второго растворителя пек может не течь, но может затвердевать и/или иным образом накапливаться в экстракторной установке и/или в расположенных ниже по потоку трубопроводах.

[0169] Стадия 1210 включает в себя необязательную рециркуляцию части пека, полученного на стадии 1208, в качестве источника поступления дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в тяжелую нефть, подлежащую гидропереработке. Количество пека, которое может быть рециркулировано, может зависеть от того, приводит ли это к накоплению асфальтенов в реакторе (реакторах) гидропереработки тяжелой нефти. Рециркуляция пека может быть предпочтительной, если польза от дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, добавленных в тяжелую нефть, оказывается больше, чем вред, наносимый пеком, такой как повышенное загрязнение, дезактивация катализатора кипящего слоя и/или более низкая конверсия тяжелой нефти. С помощью тщательного мониторинга загрязнения оборудования и скорости производства конвертированных продуктов оператор сможет определить оптимальное количество пека, которое может быть с пользой рециркулировано.

IV. РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ И ЭФФЕКТЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОБЪЕДИНЕННЫХ СПОСОБОВ И СИСТЕМ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ И ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

[0170] По сравнению с системами гидропереработки, в которых отсутствуют диспергированные частицы металлсульфидного катализатора при гидропереработке тяжелой нефти и деасфальтизированного масла, такими как традиционные реакторы с кипящим слоем, в которых используется обычный гетерогенный нанесенный катализатор, использование двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, позволяет обеспечить работу реакторов с кипящим слоем в условиях значительно более высокой жесткости, не вызывая при этом большего загрязнения оборудования и, во многих случаях, с уменьшением загрязнения оборудования.

[0171] Кроме того, по сравнению с системами гидропереработки с кипящим слоем, которые используют двойную каталитическую систему, содержащую гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти, но исключают сольвентную деасфальтизацию и последовательное добавление диспергированных частиц металлсульфидного

катализатора, описанные здесь способы и системы увеличивают общее количество конвертированных продуктов, получаемых из данного количества тяжелой нефти.

[0172] К удивлению и неожиданно было также обнаружено, что количество конвертированных продуктов, получаемых из данного количества тяжелого нефтяного сырьевого материала, может быть увеличено даже при использовании такого же или меньшего общего количества предшественника катализатора и диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Это было особенно неожиданно, учитывая тот факт, что значительная часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемых для гидропереработки тяжелой нефти, удаляется из пека после сольвентной деасфальтизации углеводородных остатков, образующихся при гидропереработке тяжелой нефти. Только незначительное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, если имеется, остается в деасфальтированном масле, что требует добавления другого количества предшественника катализатора для образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемых для гидропереработки деасфальтированного масла. Даже в этом случае заданное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемое в описываемых способах и системах, приводит к получению большего количества конвертированных продуктов по сравнению с системой гидропереработки с кипящим слоем, в которой используется двойная каталитическая система, но отсутствует сольвентная деасфальтизация.

[0173] В целом, скорость производства конвертированных продуктов при гидропереработке тяжелой нефти и деасфальтированного масла может быть увеличена за счет увеличения жесткости реактора, которая представляет собой количество энергии, вводимой в систему, например, за счет одного или более из: (i) более высокой температуры и более высокой конверсии при той же или аналогичной пропускной способности; (ii) более высокой температуры и более высокой пропускной способности при той же или аналогичной конверсии; или (iii) более высокой температуры, более высокой пропускной способности и более высокой конверсии. Описанные способы и системы позволяют обеспечить работу реакторов с кипящим слоем в условиях значительно более высокой жесткости, не вызывая при этом большего загрязнения оборудования и, во многих случаях, уменьшая загрязнение оборудования, по сравнению с традиционными системами переработки тяжелой нефти.

[0174] В некоторых вариантах осуществления, скорость производства конвертированных продуктов может быть повышена путем увеличения пропускной способности тяжелой нефти на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, или по меньшей мере 20%, при поддержании или повышении температуры и/или конверсии.

[0175] В некоторых вариантах осуществления, скорость производства конвертированных продуктов может быть повышена путем увеличения конверсии тяжелой нефти на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 7,5%, по

меньшей мере 10%, или по меньшей мере 15%, при поддержании или повышении температуры и/или пропускной способности.

[0176] В некоторых вариантах осуществления, скорость производства конвертированных продуктов может быть повышена путем увеличения рабочей температуры реактора на по меньшей мере 2,5°C, по меньшей мере 5°C, по меньшей мере 7,5°C, или по меньшей мере 10°C, что приводит к увеличению конверсии тяжелой нефти, если пропускная способность поддерживается или не увеличивается сверх порогового уровня, при котором повышенная пропускная способность компенсирует усиленные эффекты гидропереработки, связанные с повышением температуры, но без увеличения конверсии. Ввиду этого, следует принять во внимание, что такое повышение рабочей температуры позволяет увеличить пропускную способность тяжелой нефти без снижения конверсии, если пропускная способность не превышает порогового уровня, при котором повышенная пропускная способность с лихвой компенсирует усиленное воздействие повышенной температуры.

[0177] В некоторых вариантах осуществления описанные способы и системы могут снизить скорость загрязнения оборудования на по меньшей мере 5%, 25%, 50% или 75%, по сравнению со скоростью загрязнения оборудования традиционных систем переработки тяжелой нефти.

[0178] В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора образуются *in situ* во всем объеме тяжелой нефти или деасфальтизированного масла, добавляемых в реакторы гидропереработки. Это может быть достигнуто путем первоначального смешивания предшественника катализатора во всем объеме тяжелой нефти или деасфальтизированного масла с образованием кондиционированного сырья и последующего нагревания кондиционированного сырья для разложения предшественника катализатора и начала или создания условий для взаимодействия каталитического металла с серой и/или серосодержащими молекулами в тяжелой нефти или деасфальтизированном масле, и/или при добавлении к ним, с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0179] 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 тяжелой нефтью или деасфальтизированным масляным 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 может выбрать температурный профиль смешивания, который приводит к глубокому смешиванию выбранной композиции предшественника без значительного разложения до образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

[0180] 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 комбинаций.

[0181] В других вариантах осуществления карбоксилатные анионы, подходящие 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-ундеценовой кислоты, додекановой кислоты, и их комбинаций. Было обнаружено, что предшественники молибденовых катализаторов, полученные с использованием карбоксилатных анионов, полученных из вышеуказанных карбоновых кислот, обладают повышенной термостойкостью.

[0182] Предшественники катализатора с повышенной термостойкостью могут иметь первую температуру разложения, превышающую 210°C, превышающую примерно 225°C, превышающую примерно 230°C, превышающую примерно 240°C, превышающую примерно 275°C, или превышающую примерно 290°C. Такие предшественники катализатора могут иметь максимальную температуру разложения, превышающую 250°C, или превышающую примерно 260°C, или превышающую примерно 270°C, или превышающую примерно 280°C, или превышающую примерно 290°C, или превышающую примерно 330°C.

[0183] Поскольку в объеме настоящего изобретения находится прямое смешивание предшественника катализатора с тяжелым нефтяным и деасфальтизированным масляным сырьем, в таких случаях должно быть уделено внимание смешиванию компонентов в течение времени, достаточного для тщательного смешивания предшественника

катализатора с сырьем до того, как будет иметь место значительное разложение композиции предшественника. Например, в патенте США № 5578197, выданном Cuy et al., описание которого включено во всей полноте 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 активного катализатора и осуществлением гидрокрекинга (см. столбец 10, строки 4-43). В то время как 24 ч перемешивание при стендовых испытаниях может быть приемлемо для лабораторных работ, такое длительное время перемешивания обычно не является целесообразным в промышленном масштабе и экономически выгодным. Для обеспечения тщательного смешивания предшественника катализатора в тяжелой нефти или деасфальтизованном масле перед нагреванием с образованием активного катализатора проводят несколько стадий смешивания с помощью различного смесительного оборудования 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 уравнительный резервуар и насосно-циркуляционная система, а затем один или более многоступенчатый насос высокого давления, используемый для сжатия кондиционированного сырья перед введением его в реактор гидропереработки.

[0184] 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 или деасфальтизованном масле перед вводом в реактор. В других вариантах осуществления кондиционированное сырье может быть нагрето или подогрето в реакторе гидропереработки, чтобы образовать по меньшей мере часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти или деасфальтизованном масле.

[0185] 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 атмосферный газойль (который обычно имеет номинальный интервал кипения 200-360 °C (392-680 °F)), часть тяжелого нефтяного сырья или деасфальтизованного масляного сырья, а также другие углеводороды, которые номинально кипят при температуре, превышающей примерно 200°C.

[0186] 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 ч/млн до примерно 7000 ч/млн, более предпочтительно в диапазоне от примерно 300 ч/млн до примерно 4000 ч/млн по массе разбавленной смеси предшественника.

[0187] Предшественник катализатора преимущественно смешивают с углеводородным разбавителем при температуре ниже температуры, при которой разлагается значительная часть 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.

[0188] Композиция предшественника предпочтительно смешивается с углеводородным нефтяным разбавителем в течение периода времени в диапазоне от примерно 0,1 с до примерно 5 мин, или от примерно 0,3 с до примерно 3 мин, или от примерно 0,5 с до примерно 1 мин, или от примерно 0,7 с до примерно 30 с, или от примерно 1 с до примерно 10 с. 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.

[0189] Предварительное смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая затем смешивается с тяжелым нефтяным или деасфальтизованным масляным сырьем, значительно способствует тщательному и глубокому смешиванию предшественника катализатора в сырье, в частности, в относительно короткие периоды времени, требуемые 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 или деасфальтизованным масляным сырьем, (2) снижения или устранения различий в реологии между предшественником катализатора и тяжелым нефтяным или деасфальтизованным масляным сырьем, и/или (3) разрушения молекул предшественника катализатора с образованием растворенного вещества в углеводородном разбавителе, которое более легко диспергируется в тяжелом нефтяном или

деасфальтизированном масляном сырье.

[0190] Разбавленную смесь предшественника затем объединяют с тяжелой нефтью или деасфальтизированным маслом и смешивают в течение достаточного времени и таким образом, чтобы диспергировать предшественник катализатора в тяжелой нефти или деасфальтизированном масле с образованием кондиционированного сырья, в котором предшественник катализатора тщательно смешан с сырьем до термического разложения и образования активных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*. Для получения достаточного смешивания предшественника катализатора в сырье, разбавленную смесь предшественника и 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 1 мин. Увеличение интенсивности и/или энергии сдвига процесса смешивания обычно сокращает время, необходимое для осуществления тщательного смешивания.

[0191] Примеры смесительного устройства, которое может быть использовано для осуществления тщательного смешивания предшественника катализатора и/или разбавленной смеси предшественника с тяжелым нефтяным и деасфальтизированным масляным сырьем 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 тяжелого нефтяного или деасфальтизированного масляного сырья 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.

[0192] 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 сырье. Как правило, понижение вязкости тяжелого нефтяного сырья будет уменьшать время, необходимое для осуществления тщательного и однородного перемешивания композиции нефтерастворимого предшественника в сырье. Однако это также может вызвать

преждевременное разложение предшественника катализатора. Можно выбрать предшественник катализатора, имеющий температуру разложения, подходящую для данного тяжелого нефтяного сырья.

[0193] 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.

[0194] В случае, когда предшественник катализатора смешивают непосредственно с тяжелым нефтяным или деасфальтизированным масляным сырьем без предварительного образования разбавленной смеси предшественника, может быть предпочтительно смешивать предшественник катализатора и исходное сырье в течение периода времени в диапазоне от примерно 0,2 с до примерно 10 мин, или в диапазоне от примерно 1 с до примерно 6 мин, или в диапазоне от примерно 2 с до примерно 2 мин. Также может быть предпочтительно смешивать предшественник катализатора и сырье при температуре ниже температуры, при которой разлагается значительная часть композиции предшественника катализатора.

[0195] В том случае, когда предшественник катализатора предварительно смешивают с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая затем смешивается с тяжелым нефтяным или деасфальтизированным масляным сырьем, может быть допустимо для сырья иметь температуру на уровне или выше температуры разложения предшественника катализатора. В некоторых случаях углеводородный разбавитель экранирует отдельные молекулы предшественника катализатора и предотвращает их агломерирование с образованием более крупных частиц, временно изолирует молекулы предшественника катализатора от воздействия тепла тяжелой нефти или деасфальтизированного масла во время смешивания и способствует достаточно быстрому диспергированию молекул предшественника катализатора во всем объеме сырья перед разложением с высвобождением металла. Кроме того, может быть необходимо дополнительное нагревание сырья для высвобождения сероводорода из серосодержащих молекул в тяжелой нефти или деасфальтизированном масле для формирования частиц металлсульфидного катализатора. Таким образом, постепенное разбавление предшественника катализатора позволяет получить высокий уровень диспергирования в тяжелом нефтяном и деасфальтизированном масляном сырье, что приводит к образованию высокодиспергированных частиц металлсульфидного катализатора, даже когда сырье имеет температуру выше температуры разложения предшественника катализатора.

[0196] После того как предшественник катализатора был хорошо перемешан во всем объеме тяжелой нефти или деасфальтизированного масла с получением кондиционированного сырья, данную композицию нагревают, чтобы вызвать разложение

предшественника катализатора, что высвобождает оттуда каталитический металл, вызывает или создает условия для реакции каталитического металла с серой внутри и/или при добавлении в тяжелую нефть или деасфальтизированное масло, и формирует активные частицы металлсульфидного катализатора *in situ*. Металл из предшественника катализатора может сначала образовать оксид металла, который далее взаимодействует с серой в тяжелой нефти или деасфальтизированном масле с получением на выходе соединения сульфида металла, которое образует конечный активный катализатор. В том случае, когда тяжелое нефтяное и/или деасфальтизированное масляное сырье включает (включают) достаточное или избыточное количество серы, конечный активный катализатор может быть образован *in situ* путем нагревания сырья до температуры, достаточной для высвобождения из него серы. В некоторых случаях сера может высвободиться при той же температуре, при которой разлагается предшественник катализатора. В других случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры. Газообразный сероводород может быть добавлен к тяжелой нефти или деасфальтизированному маслу, в которых отсутствует достаточное количество серы, для формирования активных частиц металлсульфидного катализатора.

[0197] Если предшественник катализатора тщательно перемешан по всему объему тяжелой нефти или деасфальтизированного масла, - 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 агломерация, 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 агломерированных металлсульфидных соединений, которые имеют микронный размер или крупнее.

[0198] 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).

[0199] Концентрация каталитического металла, создаваемая диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, может находиться в диапазоне от примерно 1 ч/млн до примерно 150 ч/млн по массе, или в диапазоне от примерно 5 ч/млн до примерно 95 ч/млн по массе, или в диапазоне от примерно 10 ч/млн до примерно 90 ч/млн по массе тяжелой нефти и любых разбавителей.

[0200] Концентрация каталитического металла, создаваемая диспергированными

частицами металлсульфидного катализатора в деасфальтизированном масле, может находиться в диапазоне от примерно 0,1 ч/млн до примерно 50 ч/млн по массе, или в диапазоне от примерно 0,5 ч/млн до примерно 30 ч/млн по массе, или в диапазоне от примерно 1 ч/млн до примерно 20 ч/млн по массе деасфальтизированного масла.

[0201] Катализатор может становиться более концентрированным по мере того, как летучие фракции удаляются из фракции кубового остатка, подвергающейся гидропереработке. Рециркуляция вакуумных остатков и/или пека может обеспечивать дополнительные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, которые могут поддерживать желаемую концентрацию в реакторе с кипящим слоем при пониженном использовании предшественника катализатора, или это может увеличить концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, что может способствовать гидропереработке дополнительных асфальтенов, получаемых с помощью рециркулированных вакуумных остатков и/или пека.

[0202] В том случае, когда тяжелая нефть или деасфальтизированное масло включает значительное количество асфальтеновых молекул, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут преимущественно быть ассоциированы с асфальтеновыми молекулами или могут оставаться в непосредственной близости от них. 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 или деасфальтизированном масле. Поскольку частицы металлсульфидного катализатора имеют тенденцию быть гидрофильными, отдельные частицы или молекулы будут стремиться мигрировать к более гидрофильным фрагментам или молекулам в тяжелом нефтяном сырье.

[0203] В то время как высокополярная природа частиц металлсульфидного катализатора вызывает или позволяет им ассоциироваться с молекулами асфальтена, существует общая несовместимость между высокополярными соединениями катализатора и гидрофобной тяжелой нефтью и деасфальтизированным маслом, что делает необходимым вышеупомянутое глубокое или тщательное перемешивание композиции предшественника катализатора в сырье перед разложением и образованием активных частиц катализатора *in situ*. Поскольку соединения металлического катализатора являются высокополярными, они не могут эффективно диспергироваться в тяжелой нефти или деасфальтизированном масле при непосредственном добавлении. 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. Это также увеличивает площадь поверхности катализатора.

[0204] В некоторых вариантах осуществления первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизированному маслу. Например,

первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, может быть больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизированному маслу, на по меньшей мере примерно 25%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 100%, по меньшей мере примерно 150%, по меньшей мере примерно 200%, по меньшей мере примерно 300%, по меньшей мере примерно 400%, или по меньшей мере примерно 500%.

[0205] В некоторых вариантах осуществления тяжелая нефть включает в себя более высокую концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора во время гидропереработки, чем деасфальтизированное масло. Например, концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в тяжелой нефти во время гидропереработки может быть больше, чем концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в деасфальтизированном масле во время гидропереработки на по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 25%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 40%, или по меньшей мере примерно 50%.

[0206] В качестве примера того, как усовершенствованная система гидропереработки более эффективно перерабатывает тяжелую нефть с использованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, общее количество предшественника катализатора, требуемое для получения данного количества конвертированных продуктов с использованием объединенной гидропереработки и сольвентной деасфальтизации, как описано в настоящем документе, меньше, чем общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения того же самого заданного количества конвертированных продуктов в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлического катализатора, как в способе или системе гидропереработки, в которой используется двойная каталитическая система в реакторе с кипящим слоем, но в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлического катализатора. Например, общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения данного количества конвертированных продуктов, уменьшается на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, по меньшей мере примерно 20%, или по меньшей мере примерно 25%, по сравнению с общим количеством предшественника катализатора, необходимым для получения того же самого заданного количества конвертированных продуктов в способе или системе гидропереработки, в которых используется двойная каталитическая система в реакторе с кипящим слоем, но в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлического катализатора.

[0207] В качестве другого примера того, как усовершенствованная система гидропереработки более эффективно перерабатывает тяжелую нефть, используя

диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, общее количество пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных металлсульфидных частиц, оказывается меньше, чем общее количество пека, образующееся с помощью сольвентной деасфальтизации в отсутствие гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных металлсульфидных частиц. Например, общее количество пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных металлсульфидных частиц, оказывается меньше на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 7,5%, по меньшей мере примерно 10%, или по меньшей мере примерно 15%, по сравнению с общим количеством пека, получаемого с помощью сольвентной деасфальтизации в отсутствие гидропереработки тяжелой нефти в присутствии диспергированных металлсульфидных частиц.

[0208] Обнаружено, что добавление или образование второго количества диспергированных частиц металла в деасфальтированном масле может быть предпочтительным, когда по меньшей мере часть первого количества диспергированных металлсульфидных частиц остается в пеке после сольвентной деасфальтизации, - то есть когда деасфальтизированное масло не содержит всего или даже большей части первого количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, содержащегося в облагороженной тяжелой нефти после гидропереработки.

[0209] Обнаружено, что по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 40%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 60%, по меньшей мере примерно 70% или по меньшей мере примерно 80% первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора остается в пеке после сольвентной деасфальтизации, так что деасфальтизированное масло содержит обедненное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в результате их удаления в пеке. В некоторых случаях, по существу, все первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора остаются в пеке и по существу не остаются в деасфальтированном масле.

[0210] Поскольку пек может содержать значительное количество диспергированных частиц металлического катализатора, может быть предпочтительно в некоторых вариантах осуществления рециркулировать по меньшей мере часть пека путем добавления его к тяжелой нефти, подлежащей гидропереработке, для получения дополнительных диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в дополнение к первым диспергированным частицам металлсульфидного катализатора. Количество рециркулируемого пека может быть выбрано таким образом, чтобы преимущества от включения большего количества диспергированных частиц металлсульфидного катализатора перевешивали недостатки, вызванные добавлением пека в тяжелую нефть.

[0211] По сравнению с гидропереработкой тяжелой нефти в реакторе с кипящим

слоем с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, но без сольVENTной деасфальтизации, описанные способ и система, которые объединяют гидропереработку тяжелой нефти и деасфальтизированного масла с использованием диспергированного металлсульфидного катализатора и сольVENTной деасфальтизации, допускают работу реакторов с кипящим слоем при более высокой общей жесткости, чем в отсутствие сольVENTной деасфальтизации.

[0212] Например, описанные способ и система могут предусматривать повышение рабочей температуры одного или более реакторов с кипящим слоем по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C, по сравнению с гидропереработкой без сольVENTной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0213] В дополнение к этому, или в качестве альтернативы, описанные способ и система могут включать увеличение пропускной способности тяжелой нефти по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20%, по сравнению с гидропереработкой без сольVENTной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0214] В дополнение к этому, или в качестве альтернативы, описанные способ и система могут включать повышение конверсии тяжелой нефти по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15%, по сравнению с гидропереработкой без сольVENTной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0215] По сравнению с гидропереработкой тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, но без сольVENTной деасфальтизации, описанные способ и система, которые объединяют гидропереработку тяжелой нефти и деасфальтизированного масла с использованием диспергированного металлсульфидного катализатора и сольVENTной деасфальтизации, могут снижать скорость загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления описанный способ и система могут снижать скорость загрязнения оборудования на по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 15% или по меньшей мере 20%, по сравнению с загрязнением оборудования при использовании такой же каталитической системы при такой же общей скорости получения конвертированных продуктов, но в отсутствие сольVENTной деасфальтизации.

[0216] Скорость загрязнения оборудования может быть измерена с помощью по меньшей мере одного из: (i) частоты необходимых очисток теплообменника; (ii) частоты переключения на запасные теплообменники; (iii) частоты замены фильтров; (iv) частоты

очистки или замены сетчатого фильтра; (v) скорости снижения температур обшивки в оборудовании, включая оборудование, выбранное из теплообменников, сепараторов или перегонных колонн; (vi) скорости повышения температур металлических труб печи; (vii) скорости повышения расчетных коэффициентов устойчивости к загрязнению для теплообменников и печей; (viii) скорости увеличения перепада давления в теплообменниках; (ix) частоты очистки колонн атмосферной и/или вакуумной перегонки; или (x) периодичности техобслуживания и планово-профилактического ремонта.

V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

[0217] В двух конкретных исследованиях (примеры 1 и 2) сравнивались традиционная гидропереработка и сольвентная деасфальтизация с гидропереработкой и сольвентной деасфальтизацией с последовательным добавлением или образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в тяжелой нефти и деасфальтированном масле. Было установлено, что использование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора позволило максимально увеличить конверсию тяжелой нефти в реакторах гидропереработки перед сольвентной деасфальтизацией, что значительно повысило производительность системы сольвентной деасфальтизации и общую производительность всей технологической схемы. В одном аспекте использование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора увеличивало конверсию асфальтенов по сравнению с использованием одного только гетерогенного катализатора и существенно снизило количество пека, которое нужно было обрабатывать и удалять с помощью системы сольвентной деасфальтизации.

[0218] Предполагается, что сольвентная деасфальтизация позволит удалять до 60% масс. диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, используемых для гидропереработки тяжелой нефти. Исходя из этого предположения, было установлено, что в деасфальтированном масле останется достаточное количество диспергированных частиц металлсульфидного катализатора для обеспечения эффективности всего способа. Фактически, было определено, что большая часть или все диспергированные частицы металлсульфидного катализатора оставались в пеке и не переносились в деасфальтированное масло. К удивлению и неожиданно было обнаружено, что способ, тем не менее, позволяет более эффективно гидроперерабатывать заданное количество тяжелой нефти с использованием заданного количества предшественника катализатора по сравнению с системой гидропереработки с кипящим слоем, в которой используется двойная каталитическая система для гидропереработки тяжелой нефти, но в которой отсутствует сольвентная деасфальтизация.

Примеры 1 и 2

[0219] В примере 1 расчетная конверсия была увеличена на 5% об. при постоянном содержании осадка по сравнению с традиционной системой гидропереработки, которая включает сольвентную деасфальтизацию, но не содержит диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Исходя из приведенных ниже результатов испытаний, можно увеличить конверсию более чем на 5% об. без увеличения образования осадка и

загрязнения оборудования.

[0220] В примере 2 пропускная способность была увеличена на 8,5% (482 т/ч) при постоянных конверсии и содержании осадка по сравнению с традиционной системой гидропереработки, которая включает сольвентную деасфальтизацию, но не содержит диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0221] Улучшения общей производительности способа и преимущества в выходе для описанных способов и систем по сравнению с традиционной гидропереработкой и сольвентной деасфальтизацией, при которых не используются диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, обобщены в таблицах 1 и 2 ниже. Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора сокращенно обозначаются как «DMSC». Базовым случаем является традиционная гидропереработка и сольвентная деасфальтизация, при которых не используются DMSC.

Таблица 1

Производительность способа (за исключением пека)	(Базовый случай)	Пример 1 DMSC+5% масс. конверсии	Пример 2 DMSC+8,5% пропускной способности
540°C Конверсия, % масс. (первые 2 реактора)	70%	75%	70%
Обессеривание, % масс.	Базовое	Базовое+2,7%	Базовое+1,2%
Конверсия ССR, % масс.	Базовая	Базовая+10,7%	Базовая+7,5%
Конверсия асфальтенов, % масс.	Базовая	Базовая+8,2%	Базовая+4,4%
Удаление азота, % масс.	Базовое	Базовое+1,9%	Базовое+0,4%
Удаление ванадия, % масс.	Базовое	Базовое+1,0%	Базовое - 0,6%
Удаление никеля, % масс.	Базовое	Базовое+1,4%	Базовое - 1,3%
Осадок в АТВ, % масс. (IP-375)	Базовый	≤ Базовый	≤ Базовый
Потребление водорода, н.м ³ /ст.м ³	Базовое	1,100 × Базовое	1,038 × Базовое

Таблица 2

Выходы, % масс. от сырья	(Базовый случай)	Пример 1 DMSC+5% масс. конверсии	Пример 2 DMSC+8,5% пропускной способности
H ₂ S	5,35%	5,51%	5,41%
NH ₃	0,30%	0,31%	0,30%
H ₂ O	0,09%	0,10%	0,08%
C ₁ - C ₄	8,50%	9,30%	8,5%
C ₅ -180°C	19,5%	22,7%	19,8%
180°C - 370°C	41,7%	41,6%	41,4%
370°C - 540°C	15,3%	14,4%	15,7%

540°C+	0,4%	0,4%	0,4%
Пек	14,9%	11,4%	15,6%

[0222] Улучшения свойств продукта, полученного из неконвертированного масла, обобщены в таблице 3 ниже:

Таблица 3

		Плотность в градусах API, °	Сера, % масс.	Водород, % масс.	CCR, % масс.
Базовый случай	Без DMSC	3,1%	2,59%	9,50%	29,90%
Пример 1	+5% масс. конверсии с DMSC	5,1%	2,38%	9,55%	25,38%
Пример 2	+8,5% пропускной способности с DMSC	5,7%	2,39%	9,72%	24,10%

[0223] Оцененные экономические выгоды от более эффективного производства и более высокого качества продуктов по сравнению с базовым случаем (без DMSC) следующие:

Пример 1: 12,39 млн. долл. США в год

Пример 2: 13,60 млн. долл. США в год

Дополнительная экономия в размере 5-10 млн. долл. США была бы получена за счет уменьшения загрязнения оборудования, что приведет к меньшему количеству остановок и очисток.

[0224] В примерах с 3 по 5 сравниваются эффекты использования различных комбинаций и исключения реактора (реакторов) гидропереработки с кипящим слоем, гетерогенного катализатора, использования диспергированных частиц металсульфидного катализатора, конверсии в реакторе, общей конверсии, сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления предшественника катализатора.

Сравнительный пример 3

[0225] В сравнительном примере 3 система, включающая в себя три реактора с кипящим слоем, в которых используется двойная каталитическая система, содержащая гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металсульфидного катализатора (DMSC), но в которой отсутствует сольвентная деасфальтизация, работает при высокой базовой конверсии и умеренной базовой концентрации диспергированного металсульфидного катализатора. Скорость подачи тяжелой нефти составляет 400 т/ч; базовая скорость подачи DMSC является стандартной; и общая конверсия тяжелой нефти составляет 86,2%. Скорость образования конвертированных продуктов составляет 344,8 т/ч, и скорость образования неконвертированных продуктов составляет 55 т/ч.

Сравнительный пример 4

[0226] В сравнительном примере 4 объединенная система гидропереработки и деасфальтизации, в которой используется гетерогенный катализатор, но отсутствуют

диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, включает в себя два реактора с кипящим слоем, в которых осуществляется гидропереработка тяжелой нефти, и один реактор с кипящим слоем, в котором осуществляется гидропереработка деасфальтизированного масла. Скорость подачи тяжелой нефти в два реактора с кипящим слоем для тяжелой нефти составляет 400 т/час, и конверсия тяжелой нефти составляет 70%. Скорость производства конвертированных продуктов подсистемой гидропереработки тяжелой нефти составляет 280 т/ч, и скорость производства неконвертированных продуктов составляет 120 т/ч.

[0227] Неконвертированные продукты из подсистемы гидропереработки тяжелой нефти подвергаются сольвентной деасфальтизации, при этом выход деасфальтизированного масла составляет 60%, или 72 т/ч, и скорость производства пека составляет 48 т/ч.

[0228] Скорость подачи деасфальтизированного масла в реактор с кипящим слоем в подсистеме гидропереработки деасфальтизированного масла составляет 72 т/ч, и конверсия деасфальтизированного масла составляет 90%. Таким образом, скорость производства конвертированных продуктов подсистемой гидропереработки деасфальтизированного масла составляет 64,8 т/ч, и скорость производства неконвертированных продуктов составляет 7,2 т/ч.

[0229] Таким образом, совокупное производство пека и неконвертированных продуктов с помощью объединенной системы гидропереработки тяжелой нефти и деасфальтизированного масла составляет 55,2 т/ч, и общее производство конвертированных продуктов составляет 344,8 т/ч, что соответствует общей конверсии 86,2%.

Пример 5

[0230] В примере 5 объединенная система гидропереработки и деасфальтизации, в которой используется двойная каталитическая система, содержащая гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, включает в себя два реактора с кипящим слоем, в которых осуществляется гидропереработка тяжелой нефти, и один реактор с кипящим слоем, в котором осуществляется гидропереработка деасфальтизированного масла. Пример 5 также включает последовательное добавление первого количества предшественника катализатора (DMSC) к тяжелой нефти, подвергающейся гидропереработке в первых двух реакторах с кипящим слоем, и второго количества предшественника катализатора (DMSC) к деасфальтизированному маслу, подвергающемуся гидропереработке третьим реактором с кипящим слоем.

[0231] Скорость подачи тяжелой нефти в два реактора с кипящим слоем для тяжелой нефти составляет 400 т/ч; скорость подачи DMSC в тяжелую нефть составляет 60% от базовой; и конверсия тяжелой нефти составляет 75%. Соответственно, скорость производства конвертированных продуктов подсистемой гидропереработки тяжелой нефти составляет 300 т/ч, и скорость производства неконвертированных продуктов составляет 100 т/ч.

[0232] Неконвертированные продукты гидропереработки тяжелой нефти подвергаются сольвентной деасфальтизации, при этом выход деасфальтизированного масла составляет 60%, или 60 т/ч, и скорость производства пека составляет 40 т/ч. По существу, все диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, используемые в подсистеме гидропереработки тяжелой нефти, удаляются из пека с помощью сольвентной деасфальтизации. Таким образом, в деасфальтизированном масле практически не остается диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

[0233] Скорость подачи деасфальтизированного масла в реактор с кипящим слоем в подсистеме гидропереработки деасфальтизированного масла составляет 60 т/ч; скорость подачи второго количества DMSC в деасфальтизированное масло составляет 4,5% от базовой; и конверсия деасфальтизированного масла составляет 95%, что может быть увеличено без увеличения загрязнения оборудования из-за присутствия диспергированных частиц металлсульфидного катализатора. Таким образом, скорость производства конвертированных продуктов подсистемой гидропереработки деасфальтизированного масла составляет 57 т/ч, и скорость производства неконвертированных продуктов составляет 3,0 т/ч.

[0234] Таким образом, совокупное производство пека и неконвертированных продуктов с помощью объединенной системы гидропереработки тяжелой нефти и деасфальтизированного масла составляет 43 т/ч, и общее производство конвертированных продуктов составляет 357 т/ч, что соответствует общей конверсии 89,2%.

[0235] Следует отметить, что в примере 5 можно повысить общую конверсию и получать конвертированные продукты с более высокой скоростью по сравнению со сравнительными примерами 3 и 4. К удивлению и неожиданно было обнаружено, что в примере 5 можно повысить общую конверсию тяжелой нефти и получать конвертированные продукты с более высокой скоростью по сравнению со сравнительным примером 3, даже несмотря на то, что в целом используется меньше предшественника катализатора.

[0236] 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 гидропереработки тяжелой нефти, предусматривающий:

добавление первого количества предшественника катализатора к тяжелой нефти и нагревание тяжелой нефти с образованием первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти;

гидропереработку тяжелой нефти, содержащей первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки с получением облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные продукты;

подвергание по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти сольвентной деасфальтизации с получением деасфальтизированного масла и пека;

добавление второго количества предшественника катализатора в деасфальтизированное масло и нагревание деасфальтизированного масла с образованием вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле; и

гидропереработку деасфальтизированного масла, содержащего вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки, с получением облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные продукты.

2. Способ по п.1, в котором тяжелую нефть подвергают гидропереработке в одном или более реакторах гидропереработки, в которых используются первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, и которые работают в условиях гидропереработки.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором тяжелую нефть подвергают гидропереработке в одном или более реакторах с кипящим слоем, в которых используются первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора кипящего слоя, и которые работают в условиях гидропереработки.

4. Способ по любому из п.п.1-3, в котором деасфальтизированное масло подвергают гидропереработке в одном или более реакторах гидропереработки в которых используются вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, и которые работают в условиях гидропереработки.

5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором деасфальтизированное масло подвергают гидропереработке в одном или более реакторах с кипящим слоем, в которых используются вторые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора в сочетании с гетерогенным катализатором кипящего слоя и, необязательно, остаточная часть первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, остающихся в деасфальтизированном масле, и которые работают в условиях гидропереработки.

6. Способ по любому из п.п.1-5, дополнительно предусматривающий разделение облагороженной тяжелой нефти на одну или более низкокипящих углеводородных фракций и одну или более жидких углеводородных фракций, и подвергание по меньшей мере части одной или более жидких углеводородных фракций сольвентной

деасфальтизации.

7. Способ по п.6, в котором разделение облагороженной тяжелой нефти на одну или более низкокипящих углеводородных фракций и одну или более жидких углеводородных фракций осуществляется с помощью одного или более из мгновенной сепарации, горячей сепарации, атмосферной перегонки или вакуумной перегонки.

8. Способ по п.6 или п.7, в котором сольвентная деасфальтизация включает в себя: введение по меньшей мере части одной или более жидких углеводородных фракций и растворителя в экстракторную установку и осуществление сольвентной деасфальтизации;

удаление первого потока, содержащего деасфальтизированное масло и первую часть растворителя из экстракторной установки, и подвергание первого потока мгновенному разделению с последующей вакуумной десорбцией для получения деасфальтизированного масла и первого извлеченного растворителя;

удаление второго потока, содержащего пек и вторую часть растворителя, из экстракторной установки, нагревание второго потока и подвергание второго потока мгновенному разделению с последующей вакуумной десорбцией для получения пека и второго извлеченного растворителя; и

рециркуляцию по меньшей мере части первого извлеченного растворителя и второго извлеченного растворителя в экстракторную установку, необязательно с добавочным растворителем.

9. Способ по любому из п.п.1-8, в котором растворитель, используемый на стадии сольвентной деасфальтизации, содержит по меньшей мере один парафиновый растворитель.

10. Способ по любому из п.п.1-9, в котором первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизированному маслу.

11. Способ по п.10, в котором первое количество предшественника катализатора, добавляемое к тяжелой нефти, больше, чем второе количество предшественника катализатора, добавляемое к деасфальтизированному маслу, на по меньшей мере примерно 25%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 150%, по меньшей мере примерно 300%, по меньшей мере примерно 600%, по меньшей мере примерно 1200%, или по меньшей мере примерно 2000%.

12. Способ по любому из п.п.1-11, в котором тяжелая нефть включает в себя более высокую концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора во время гидропереработки, чем деасфальтизированное масло.

13. Способ по любому из п.п.12, в котором концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в тяжелой нефти во время гидропереработки выше, чем концентрация диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в деасфальтизированном масле во время гидропереработки на по меньшей мере примерно

5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 75%, или по меньшей мере примерно 100%.

14. Способ по любому из п.п.1-13, в котором общее количество предшественника катализатора, требуемое для получения данного количества конвертированных продуктов с использованием объединенной гидропереработки и сольвентной деасфальтизации, меньше, чем общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения данного количества конвертированных продуктов в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлического катализатора.

15. Способ по п.14, в котором общее количество предшественника катализатора, необходимое для получения данного количества конвертированных продуктов, уменьшается на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, или по меньшей мере примерно 50%, по сравнению с общим количеством предшественника катализатора, необходимым для получения данного количества конвертированных продуктов в отсутствие сольвентной деасфальтизации и последовательного добавления диспергированных частиц металлического катализатора.

16. Способ по любому из п.п.1-15, в котором общее количество пека, образующееся с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем, в котором используются диспергированные частицы сульфида металла и катализатор кипящего слоя, оказывается меньше, чем общее количество пека, образующееся с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем, в котором используется катализатор кипящего слоя в отсутствие диспергированных частиц сульфида металла.

17. Способ по п.16, в котором общее количество пека, образующееся с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем, в котором используются диспергированные частицы сульфида металла и катализатор кипящего слоя, снижено на по меньшей мере примерно 2,5%, по меньшей мере примерно 5%, по меньшей мере примерно 10%, по меньшей мере примерно 15%, или по меньшей мере примерно 20%, по сравнению с общим количеством пека, образующегося с помощью сольвентной деасфальтизации после гидропереработки тяжелой нефти в реакторе с кипящим слоем, в котором используется катализатор кипящего слоя в отсутствие диспергированных металлсульфидных частиц.

18. Способ по любому из п.п.1-17, в котором по меньшей мере часть первых диспергированных частиц сульфида металла остается в пеке после сольвентной деасфальтизации.

19. Способ по п.18, в котором по меньшей мере примерно 20%, по меньшей мере примерно 30%, по меньшей мере примерно 40%, по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 60%, по меньшей мере примерно 70%, или по меньшей мере

примерно 80%, первых диспергированных частиц сульфида металла остается в пеке после сольвентной деасфальтизации.

20. Способ по любому из п.п.1-19, дополнительно предусматривающий рециркуляцию по меньшей мере части пека путем добавления его к тяжелой нефти, которая подлежит гидропереработке, причем рециркулированный пек обеспечивает дополнительные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора в дополнение к первым диспергированным частицам металлсульфидного катализатора.

21. Способ по любому из п.п.1-20, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм, или менее примерно 500 нм, или менее примерно 250 нм, или менее примерно 100 нм, или менее примерно 50 нм, или менее примерно 25 нм, или менее примерно 10 нм.

22. Способ по любому из п.п.1-21, дополнительно предусматривающий смешивание первого количества предшественника катализатора с первым углеводородным разбавителем с образованием первой разбавленной смеси предшественника, смешивание первой разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти, и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования первых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.

23. Способ по любому из п.п.1-22, дополнительно предусматривающий смешивание второго количества предшественника катализатора со вторым углеводородным разбавителем с образованием второй разбавленной смеси предшественника, смешивание второй разбавленной смеси предшественника с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла, и нагревание кондиционированного деасфальтизированного масла для разложения предшественника катализатора и образования вторых диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле.

24. Система для гидропереработки тяжелой нефти, содержащая:

один или более смесителей для смешивания первого количества предшественника катализатора с тяжелой нефтью для получения кондиционированной тяжелой нефти, которая при нагревании до температуры, превышающей температуру разложения предшественника катализатора, образует первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти;

один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки тяжелой нефти, содержащей первые диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, в условиях гидропереработки с получением облагороженной тяжелой нефти, содержащей конвертированные продукты;

систему сольвентной деасфальтизации, выполненную с возможностью приема по меньшей мере части облагороженной тяжелой нефти и растворителя и осуществления

сольвентной деасфальтизации для образования деасфальтизированного масла и пека;

один или более смесителей для смешивания второго количества предшественника катализатора с деасфальтизированным маслом с образованием кондиционированного деасфальтизированного масла, которое при нагревании до температуры, превышающей температуру разложения предшественника катализатора, образует вторые диспергированные частицы металсульфидного катализатора *in situ* в деасфальтизированном масле; и

один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки деасфальтизированного масла, в условиях гидропереработки с получением облагороженного деасфальтизированного масла, содержащего конвертированные продукты.

25. Система по п.24, в которой один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки тяжелой нефти, содержат один или более реакторов с кипящим слоем, в которых используются первые диспергированные частицы металсульфидного катализатора в сочетании с гетерогенным катализатором кипящего слоя.

26. Система по п.24 или п.25, в которой один или более реакторов гидропереработки, выполненных с возможностью гидропереработки деасфальтизированного масла, содержат один или более реакторов с кипящим слоем, в которых используются вторые диспергированные частицы металсульфидного катализатора в сочетании с гетерогенным катализатором кипящего слоя.

27. Система по любому из п.п.24-26, дополнительно содержащая один или более сепараторов, выбранных из сепаратора мгновенного испарения, горячего сепаратора, колонны атмосферной перегонки или колонны вакуумной перегонки, и предназначенных для разделения облагороженной тяжелой нефти на одну или более низкокипящих углеводородных фракций и одну или более жидких углеводородных фракций.

28. Система по п.27, где система сольвентной деасфальтизации содержит: экстракторную установку, выполненную с возможностью приема по меньшей мере части из одной или более жидких углеводородных фракций и растворителя, и осуществления сольвентной деасфальтизации;

сепаратор мгновенного испарения, выполненный с возможностью приема первого потока, содержащего деасфальтизированное масло (DAO) и первую часть растворителя, удаленных из экстракторной установки, за которым следует вакуумный десорбер DAO, которые выполнены с возможностью получения деасфальтизированного масла и первого извлеченного растворителя;

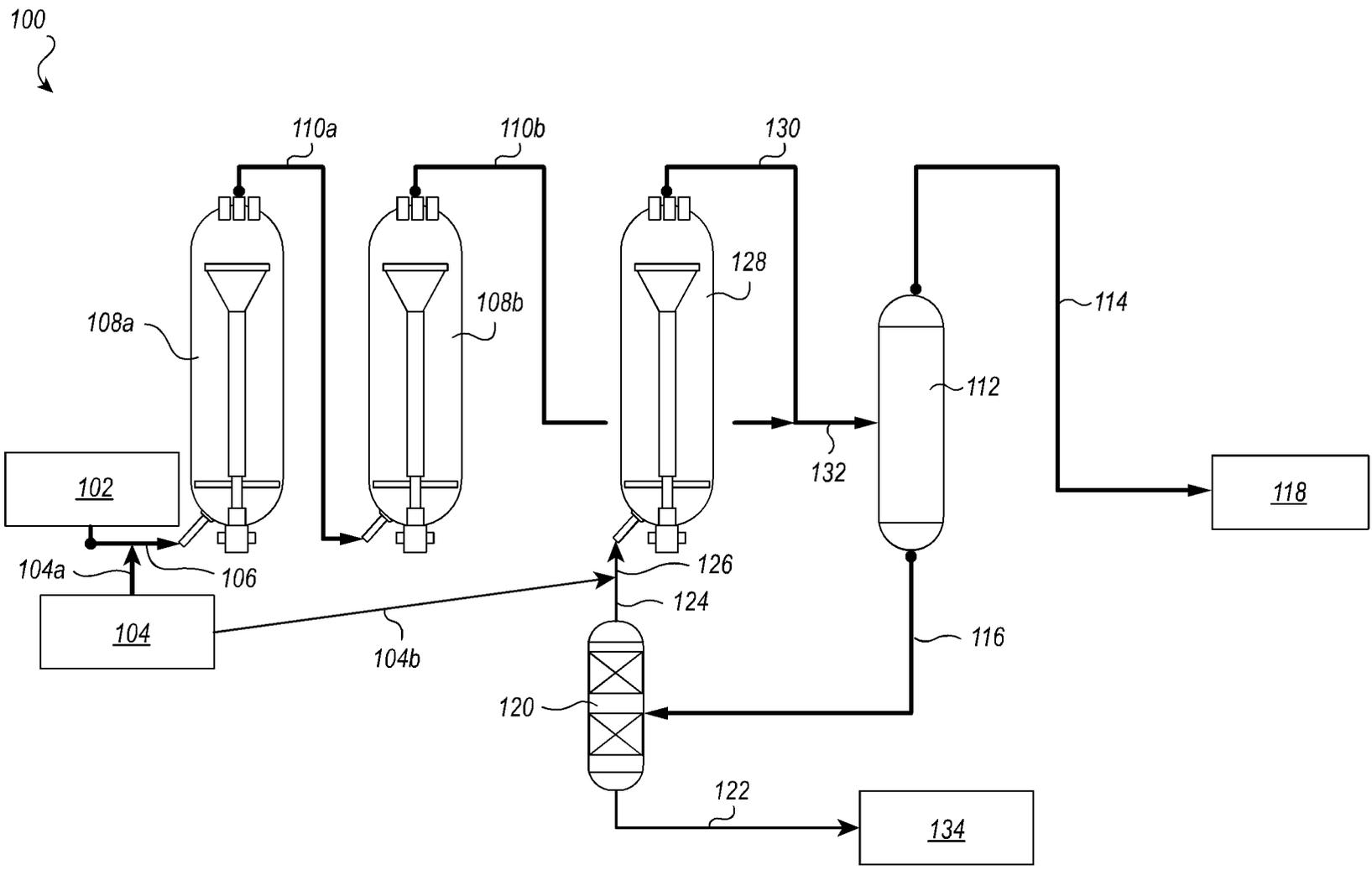
нагреватель, выполненный с возможностью приема второго потока, содержащего пек, и второй части растворителя, удаленной из экстрактора, за которым следует сепаратор мгновенного испарения, за которым следует вакуумный десорбер пека, которые выполнены с возможностью получения пека и второго извлеченного растворителя; и

средство для рециркуляции по меньшей мере части первого извлеченного

растворителя и второго извлеченного растворителя в экстрактор, необязательно с добавочным растворителем.

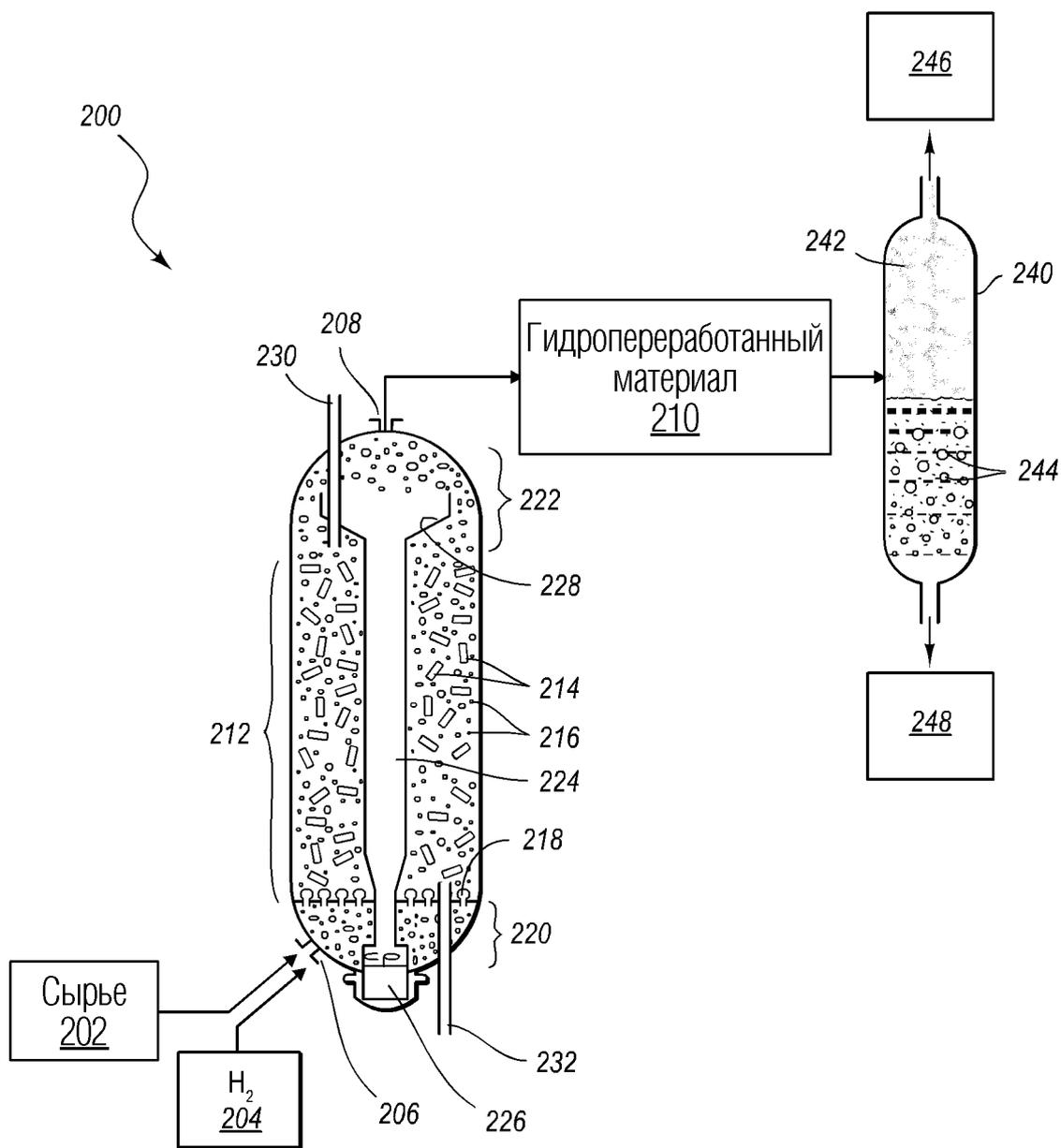
29. Система по любому из п.п.24-28, дополнительно содержащая средство для рециркуляции по меньшей мере части пека путем добавления его к тяжелой нефти, которая подлежит гидропереработке, и обеспечения дополнительных диспергированных частиц металсульфидного катализатора в дополнение к первым диспергированным частицам металсульфидного катализатора.

По доверенности

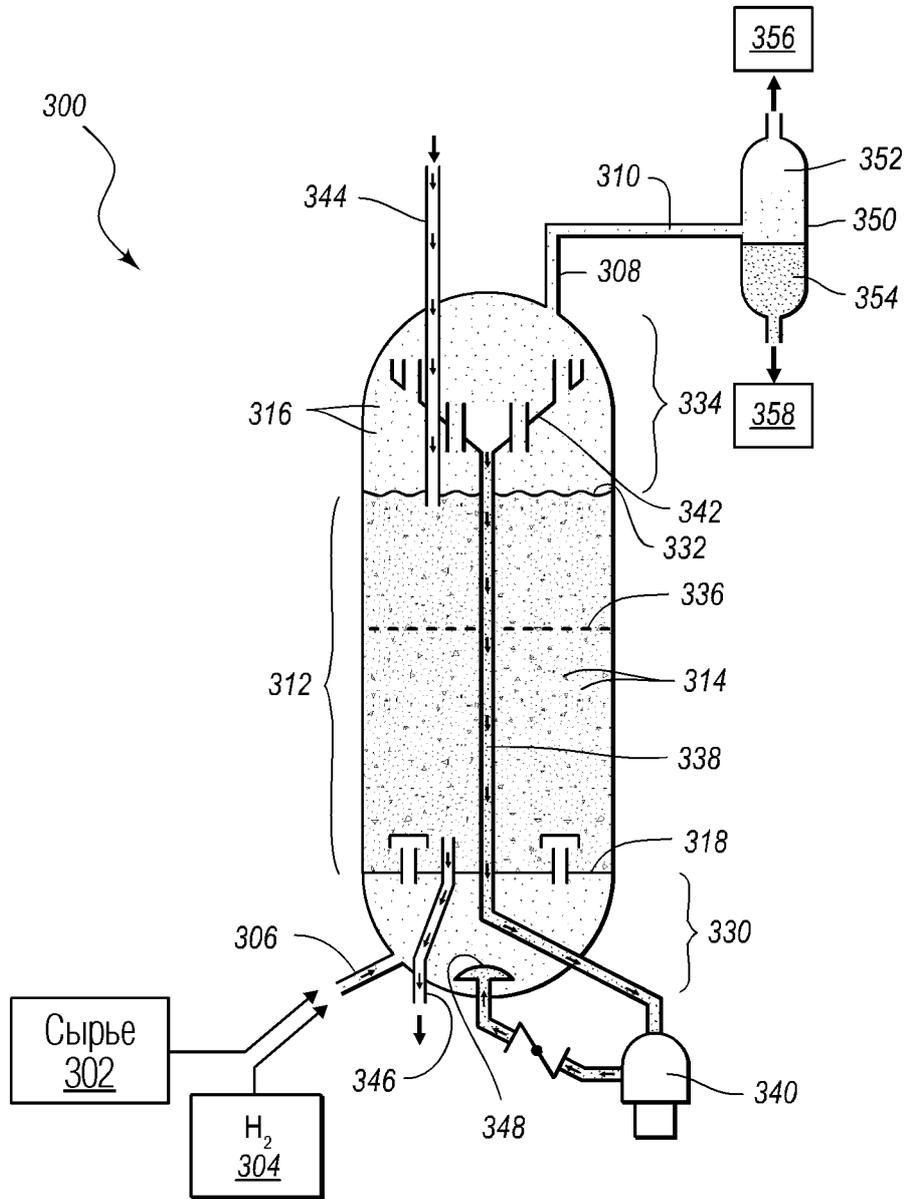


1/12

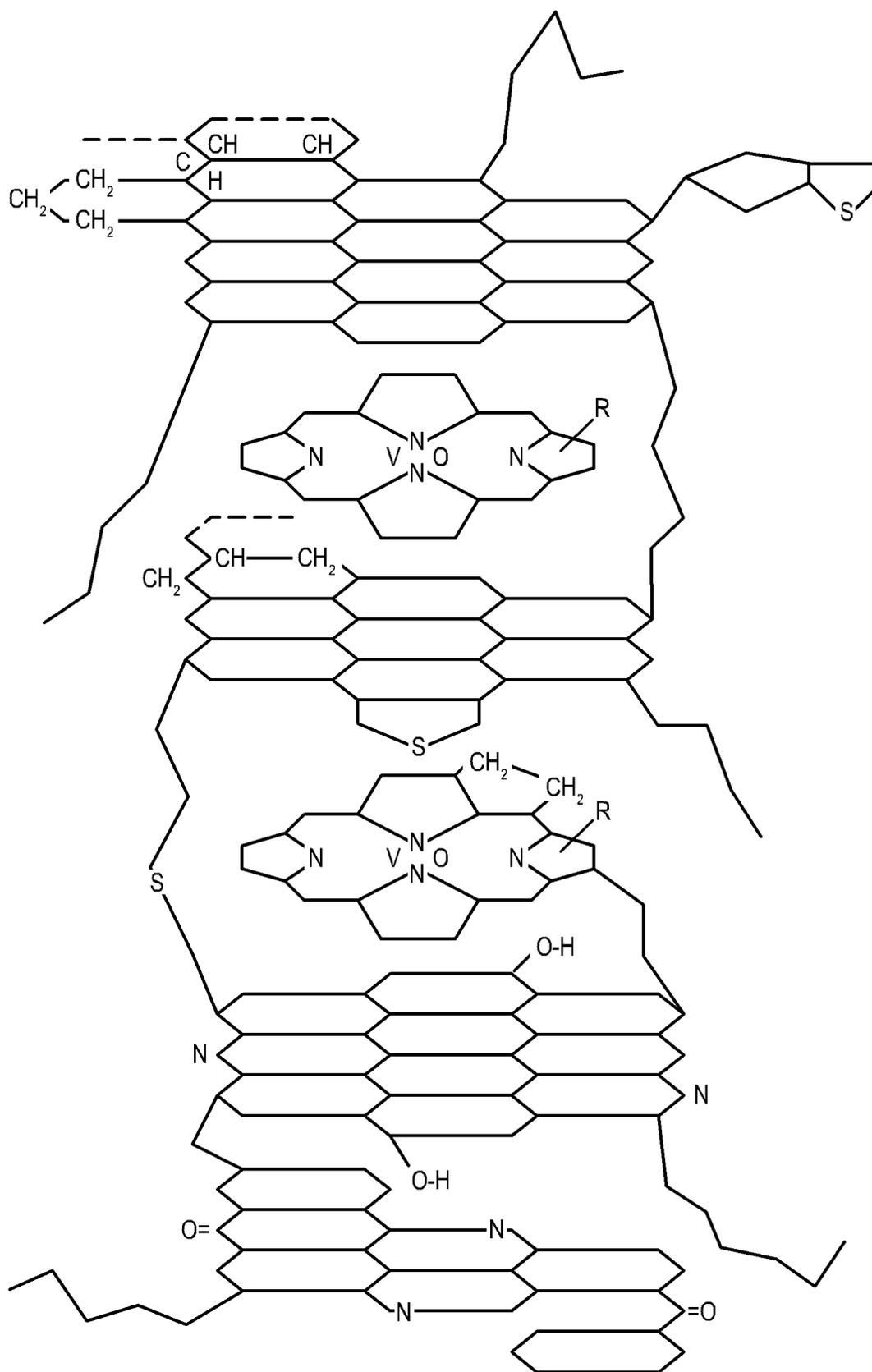
ФИГ. 1



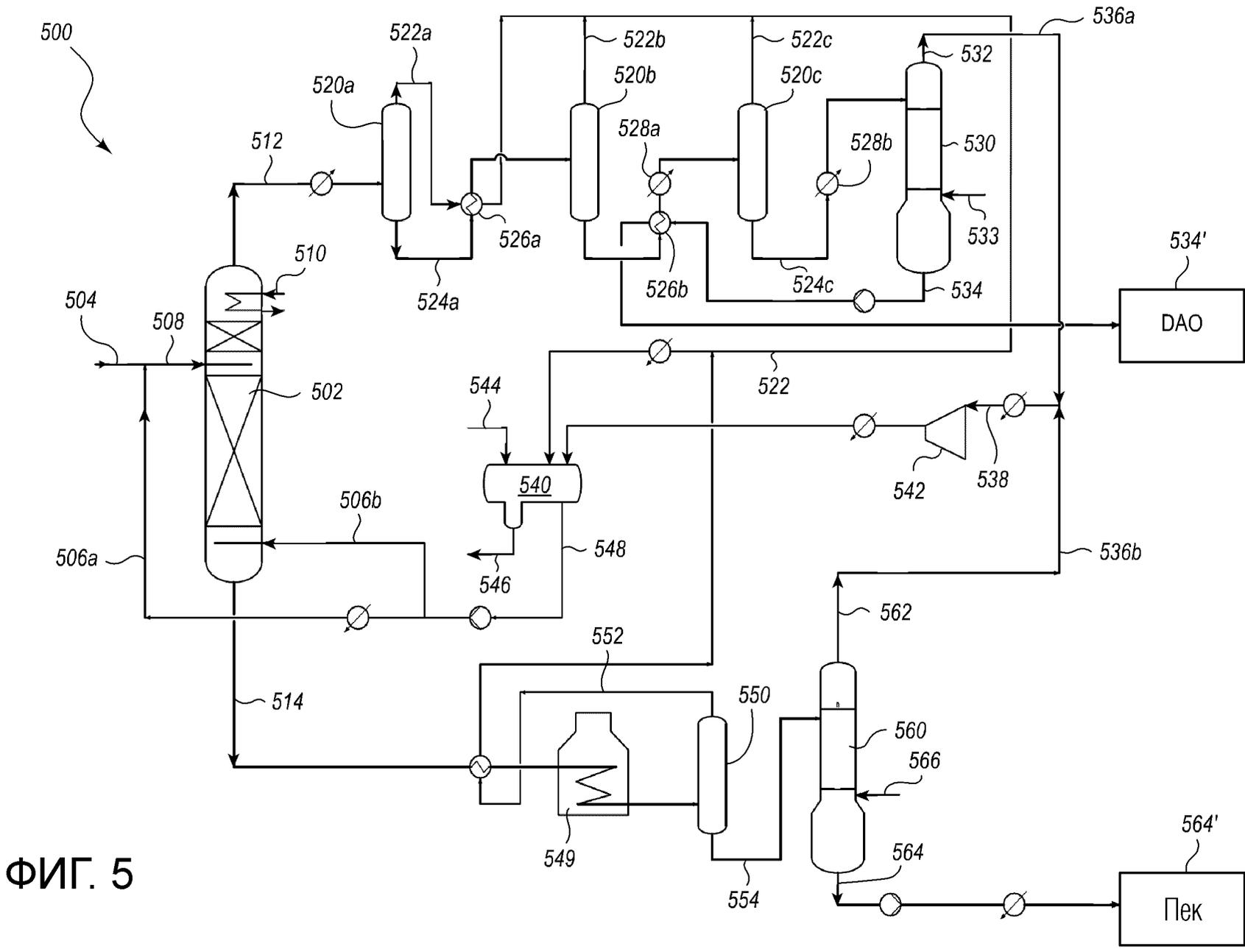
ФИГ. 2



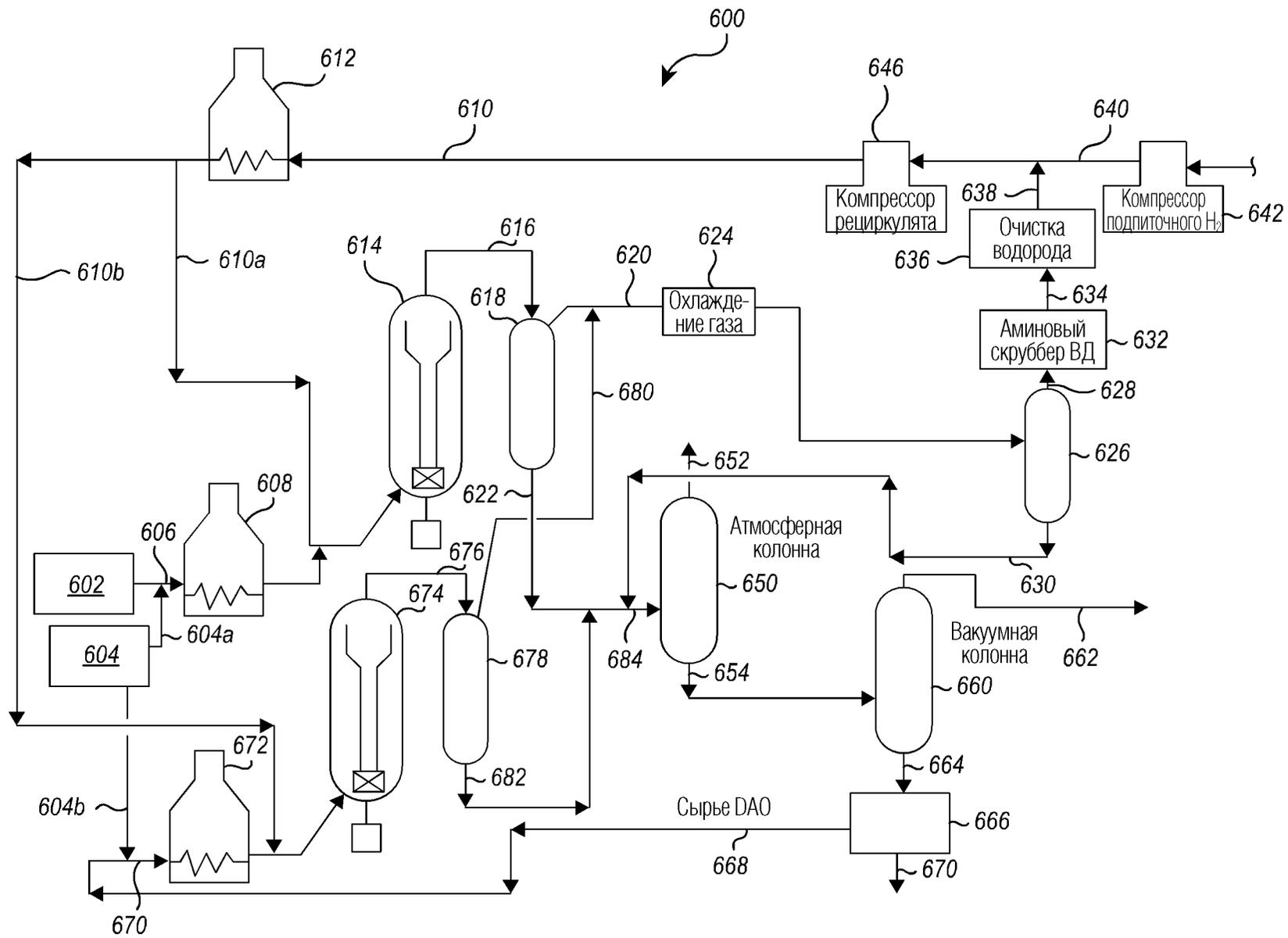
ФИГ. 3



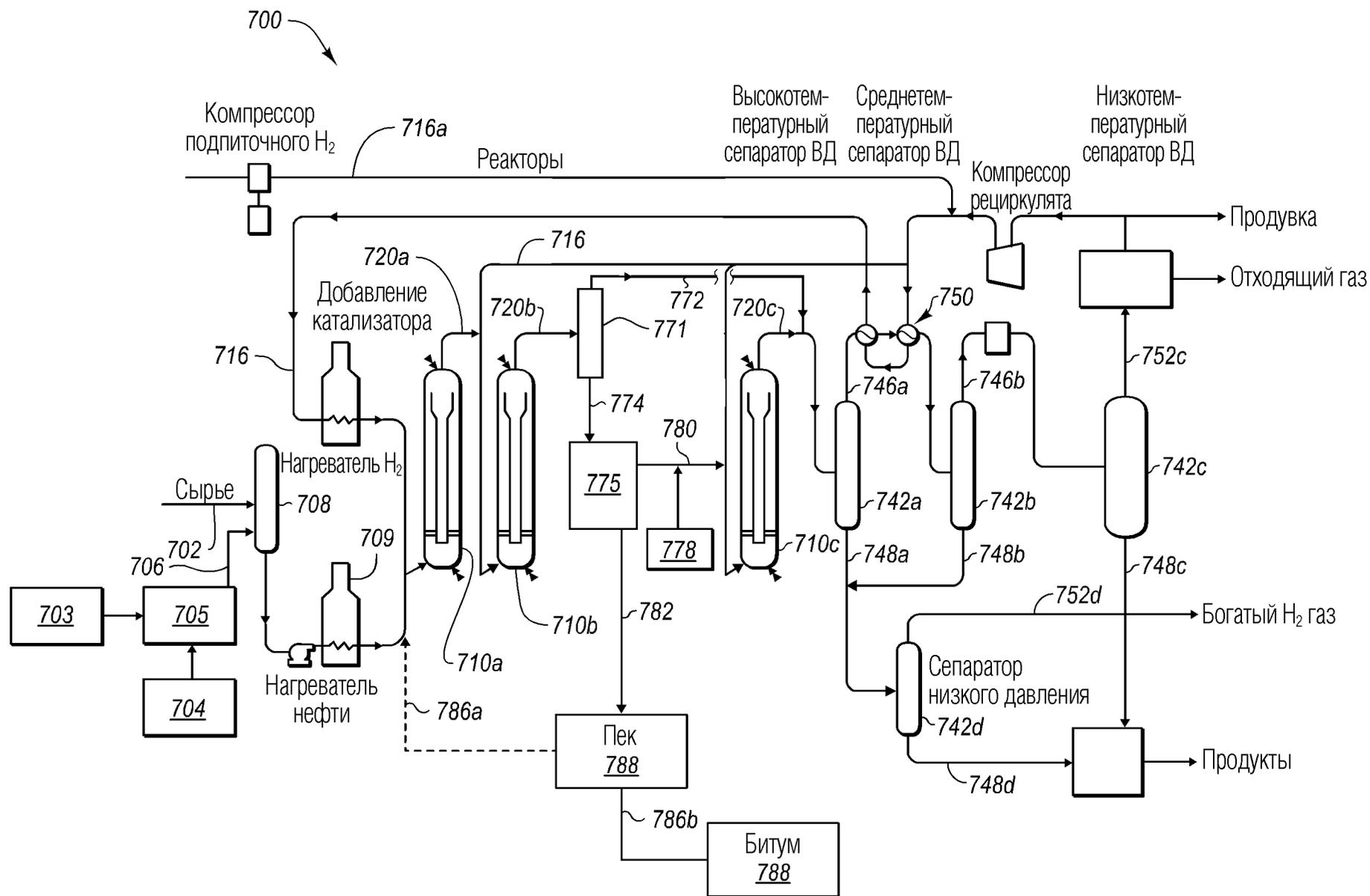
ФИГ. 4



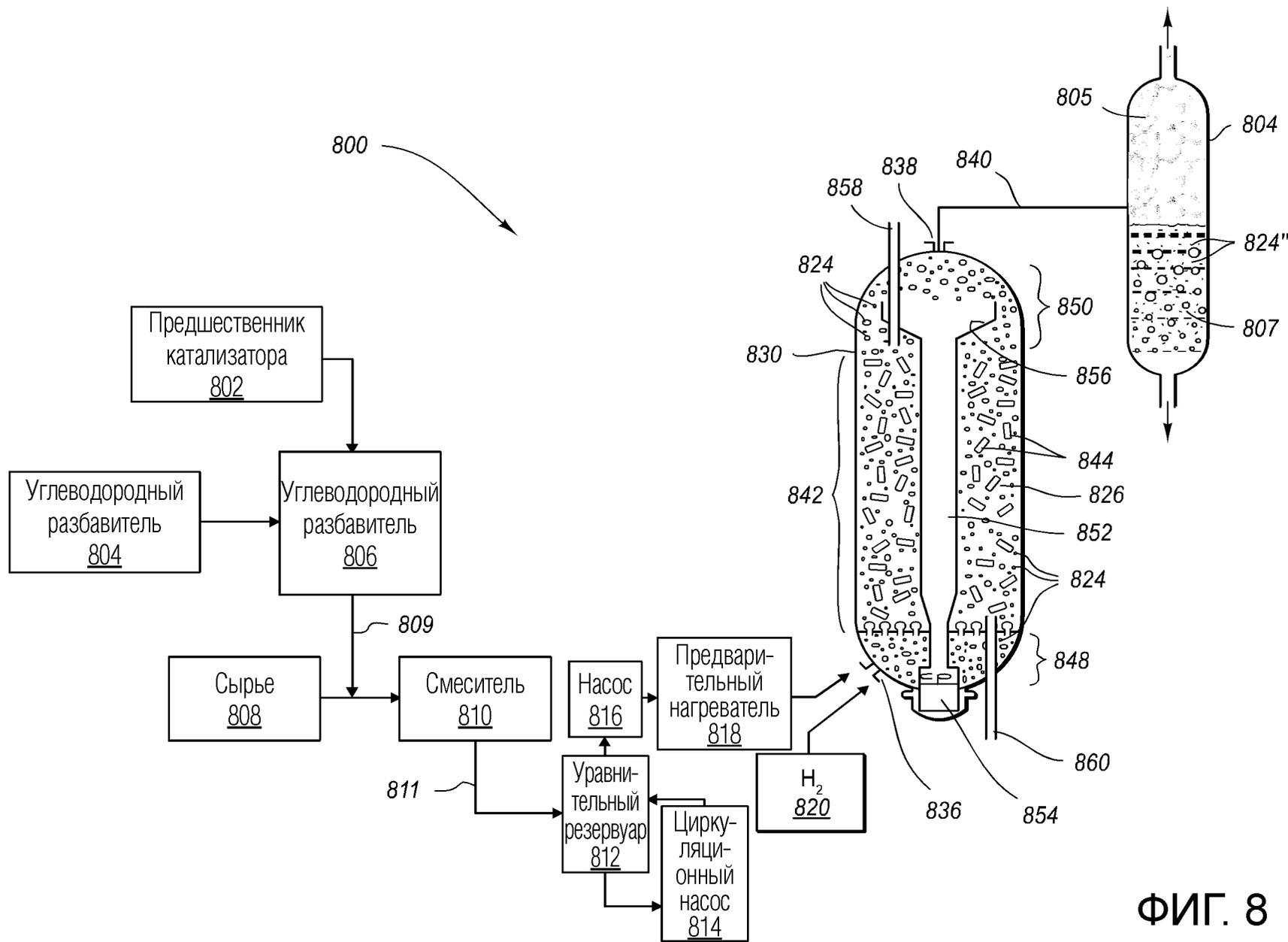
ФИГ. 5



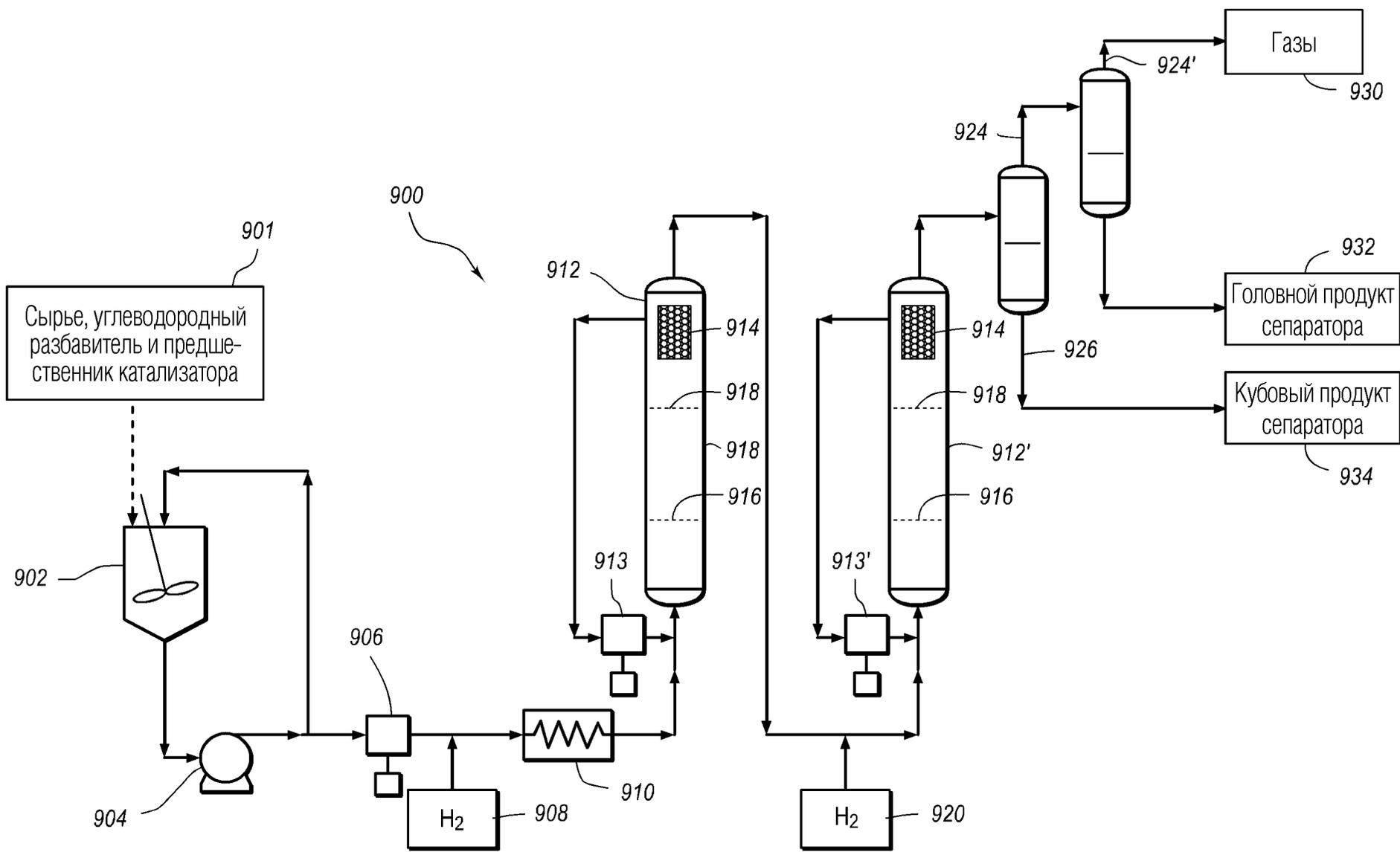
ФИГ. 6



ФИГ. 7

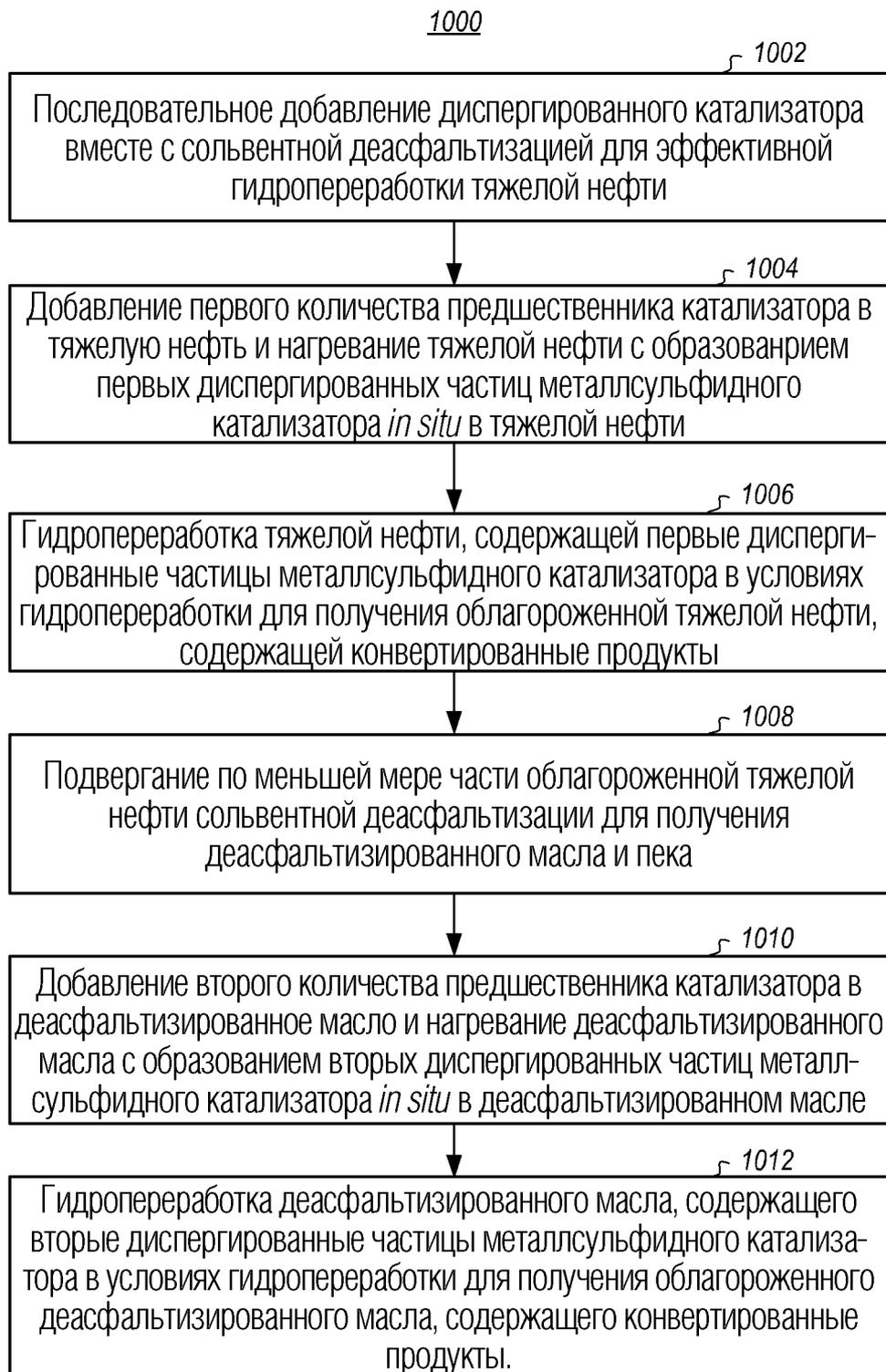


ФИГ. 8

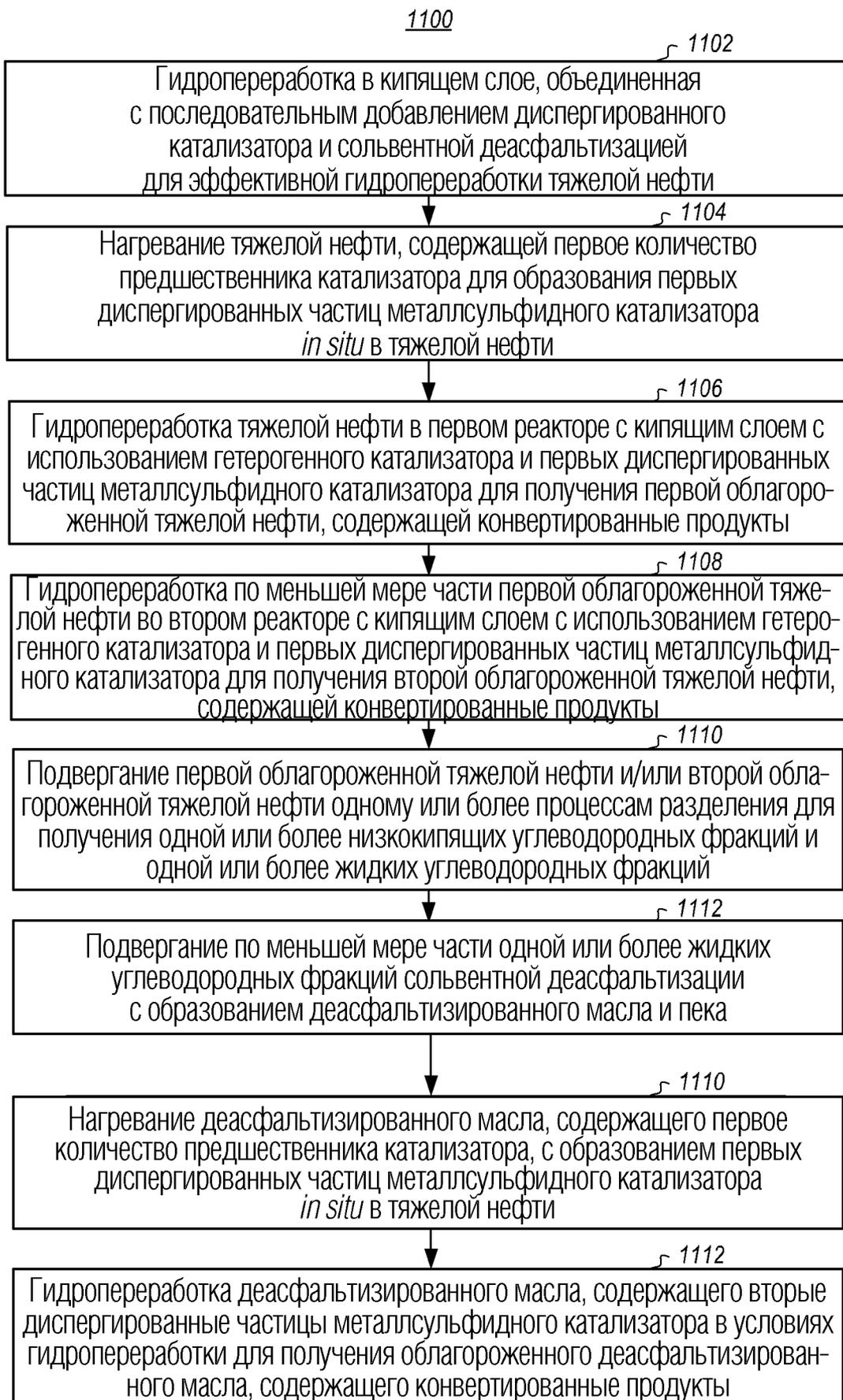


ФИГ. 9

9/12



ФИГ. 10



ФИГ. 11



ФИГ. 12