

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038765**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.10.15**

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

(21) Номер заявки  
**201890770**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.09.12**

---

(54) **МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ РЕАКТОР КИПЯЩЕГО СЛОЯ С УВЕЛИЧЕННЫМ  
ОБЪЕМОМ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ**

---

(31) **62/222,073; 15/258,653**

(56) **US-A1-2005241991**  
**US-A1-2014027344**  
**US-A1-2012152805**

(32) **2015.09.22; 2016.09.07**

(33) **US**

(43) **2018.09.28**

(86) **PCT/US2016/051318**

(87) **WO 2017/053117 2017.03.30**

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

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

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

---

(57) Система гидропереработки кипящего слоя модернизируется с использованием двойной каталитической системы, которая включает в себя гетерогенный катализатор и диспергированные частицы сульфида металла для увеличения объема производства продуктов конверсии. Увеличение объема производства достигается путем увеличения интенсивности работы реактора, включая увеличение рабочей температуры и по меньшей мере одного из пропускной способности или конверсии. Двойная каталитическая система позволяет увеличить интенсивность работы реактора и обеспечить увеличенное производство продуктов конверсии без значительного увеличения засорения оборудования и/или образования осадка. В некоторых случаях повышенный объем производства продуктов конверсии может быть достигнут при одновременном уменьшении засорения оборудования и/или образования осадка.

---

**B1**

**038765**

**038765**

**B1**

### Уровень техники

1. Область техники, к которой относится изобретение.

Настоящее изобретение относится к способам и системам гидропереработки сырой нефти, таким как способы и системы гидропереработки в кипящем слое, которые используют двойную каталитическую систему и функционируют при увеличенной интенсивности работы реактора.

2. Соответствующая технология.

Существует постоянно увеличивающаяся потребность в более эффективном использовании низкокачественного нефтяного сырья и извлечении из него топлива. Низкокачественное исходное сырье характеризуется тем, что оно включает в себя относительно высокие количества углеводородов, которые номинально кипят при 524°C (975°F) или выше. Оно также содержит относительно высокие концентрации серы, азота и/или металлов. Высококипящие фракции, получаемые из этого низкокачественного исходного сырья, обычно имеют высокую молекулярную массу (на что часто указывает более высокая плотность и вязкость) и/или низкое отношение водород/углерод, что связано с присутствием высоких концентраций нежелательных компонентов, включая асфальтены и углеродный остаток. Асфальтены и углеродный остаток являются трудными для переработки и обычно вызывают засорение обычных катализаторов и оборуодования для гидропереработки, потому что они способствуют формированию кокса. Кроме того, углеродный остаток накладывает ограничения на последующую обработку высококипящих фракций, например тогда, когда они используются в качестве исходного сырья для процессов коксования.

Более низкокачественное нефтяное сырье, которое содержит более высокие концентрации асфальтенов, углеродного остатка, серы, азота и металлов, включает в себя тяжелую нефть, битум нефтеносных песков, а также остаток от обычного процесса нефтепереработки. Остаток может относиться к кубовым продуктам атмосферных колонн и вакуумных колонн. Кубовые продукты атмосферных колонн могут иметь температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), хотя подразумевается, что точка отсечения может варьироваться для разных нефтеперерабатывающих заводов и может достигать 380°C (716°F). Кубовые продукты вакуумных колонн (также известные как "битумный пек" или "вакуумный остаток") могут иметь температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), хотя подразумевается, что точка отсечения может варьироваться для разных нефтеперерабатывающих заводов и может достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Для сравнения, легкая нефть Alberta содержит приблизительно 9 об.% вакуумного остатка, в то время как тяжелая нефть Lloydminster содержит приблизительно 41 об.% вакуумного остатка, битум Cold Lake содержит приблизительно 50 об.% вакуумного остатка, и битум Athabasca содержит приблизительно 51 об.% вакуумного остатка. Для дополнительного сравнения, относительно легкая нефть, такая как Dansk Blend из региона Северного моря, содержит приблизительно 15% вакуумного остатка, в то время как более низкокачественная европейская нефть, такая как Ural, содержит более чем 30% вакуумного остатка, а такая нефть, как Arab Medium, содержит еще больше, приблизительно 40% вакуумного остатка. Эти примеры подчеркивают важность возможности преобразования вакуумных остатков при использовании низкокачественной сырой нефти.

Преобразование тяжелой нефти в полезные конечные продукты включает в себя обширную переработку, такую как уменьшение температуры кипения тяжелой нефти, увеличение отношения водород/углерод, а также удаление примесей, таких как металлы, сера, азот и прекурсоры кокса. Примеры процессов гидрокрекинга, использующих обычные гетерогенные катализаторы для повышения качества кубовых продуктов атмосферных колонн, включают в себя гидропереработку в неподвижном слое, гидропереработку в кипящем слое и гидропереработку в движущемся слое. Некаталитические процессы для повышения качества кубовых продуктов вакуумных колонн включают в себя термокрекинг, такой как замедленное коксование, флексикокинг, легкий крекинг и экстракцию растворителем.

### Сущность изобретения

В настоящем документе раскрываются способы модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти. Также раскрываются модернизированные системы гидропереработки кипящего слоя, сформированные с помощью раскрытых способов. Раскрытые способы и системы включают в себя использование двойной каталитической системы, состоящей из твердого катализатора на носителе и хорошо диспергированных (например, гомогенно) частиц катализатора. Двойная каталитическая система позволяет реактору кипящего слоя функционировать с увеличенной интенсивностью по сравнению с тем же самым реактором, использующим только твердый катализатор на носителе.

В некоторых вариантах осуществления способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти содержит (1) работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включая (i) начальную интенсивность работы реактора и (ii) начальный объем производства продуктов конверсии; (2) последующую модернизацию реактора кипящего слоя для его работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлосульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу модернизированного реакто-

ра кипящего слоя при (iii) более высокой интенсивности работы реактора и (iv) увеличенном объеме производства продуктов конверсии, чем при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В некоторых вариантах осуществления функционирование с более высокой интенсивностью включает в себя увеличение объема переработки тяжелой нефти и рабочей температуры реактора кипящего слоя при сохранении или увеличении конверсии тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях. В других вариантах осуществления функционирование с более высокой интенсивностью включает в себя увеличение конверсии тяжелой нефти и рабочей температуры реактора кипящего слоя при сохранении или увеличении объема переработки тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях. В других вариантах осуществления функционирование с более высокой интенсивностью включает в себя увеличение конверсии, объема переработки тяжелой нефти и рабочей температуры реактора кипящего слоя по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления увеличенный объем переработки тяжелой нефти является по меньшей мере на 2,5, 5, 10 или на 20% более высоким по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления увеличенная конверсия тяжелой нефти является по меньшей мере на 2,5, 5, 10 или на 15% более высокой по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления увеличенная температура является по меньшей мере на 2,5, 5, 7,5 или 10°C более высокой по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях. Однако следует понимать, что в конкретных случаях точное увеличение температуры, требуемое для достижения желаемого увеличения объема производства продуктов конверсии, может зависеть от типа обрабатываемого исходного сырья и может отличаться от упомянутых выше температурных уровней. Причиной этого являются различия в реактивности различных типов исходного сырья.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлосульфидного катализатора имеют размер меньше чем 1 мкм, или меньше чем приблизительно 500 нм, или меньше чем приблизительно 250 нм, или меньше чем приблизительно 100 нм, или меньше чем приблизительно 50 нм, или меньше чем приблизительно 25 нм, или меньше чем приблизительно 10 нм, или меньше чем приблизительно 5 нм.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлосульфидного катализатора формируются на месте внутри тяжелой нефти из прекурсора катализатора. В качестве неограничивающего примера диспергированные частицы металлосульфидного катализатора могут быть сформированы путем смешивания прекурсора катализатора с тяжелой нефтью перед термическим разложением прекурсора катализатора и формирования активных частиц металлосульфидного катализатора. В качестве дополнительного примера способы могут включать в себя смешивание прекурсора катализатора с углеводородным разбавителем для формирования разбавленной смеси прекурсора, смешивание этой разбавленной смеси прекурсора с тяжелой нефтью для формирования кондиционированной тяжелой нефти, а также нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения прекурсора катализатора и формирования диспергированных частиц металлосульфидного катализатора на месте.

В некоторых вариантах осуществления способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти содержит (1) работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включающих в себя (i) начальный объем переработки, (ii) рабочую температуру, (iii) начальный объем производства продуктов конверсии и (iv) начальную скорость засорения и/или образования осадка; (2) последующую модернизацию реактора кипящего слоя для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлосульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя с более высоким объемом переработки, при более высокой рабочей температуре, с увеличенным объемом производства продуктов конверсии и при скорости засорения и/или образования осадка, равной или меньше, чем при начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти содержит (1) работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включающих в себя (i) начальную конверсию, (ii) начальную рабочую температуру, (iii) начальный объем производства продуктов конверсии и (iv) начальную скорость засорения и/или образования осадка; (2) последующую модернизацию реактора кипящего слоя для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлосульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя для гидропереработки тяжелой нефти с более высокой конверсией, при более высокой рабочей температуре, с увеличенным объемом производства продуктов конверсии и при скорости засорения и/или образования осадка, равной или меньше, чем при начальных условиях.

Эти и другие преимущества и особенности настоящего изобретения станут более понятными из следующего описания и приложенной формулы изобретения или могут быть изучены при практическом

применении настоящего изобретения, как описано ниже.

### **Краткое описание чертежей**

Для того, чтобы дополнительно прояснить вышеизложенные и другие преимущества и особенности настоящего изобретения, более конкретное описание настоящего изобретения будет представлено посредством ссылки на конкретные варианты его осуществления, которые проиллюстрированы в приложенных чертежах. Следует принимать во внимание, что эти чертежи изображают только типичные варианты осуществления настоящего изобретения и поэтому не должны рассматриваться как ограничивающие область его охвата. Настоящее изобретение будет описано и объяснено с дополнительной конкретикой и подробностями с помощью приложенных чертежей, в которых

фиг. 1 изображает гипотетическую молекулярную структуру асфальтена;

фиг. 2А и 2В схематично иллюстрируют примерные реакторы кипящего слоя;

фиг. 2С схематично иллюстрирует примерную систему гидропереработки кипящего слоя, содержащую множество реакторов кипящего слоя;

фиг. 2D схематично иллюстрирует примерную систему гидропереработки кипящего слоя, содержащую множество реакторов кипящего слоя и межкаскадный сепаратор между двумя реакторами;

фиг. 3А представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высокой интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии;

фиг. 3В представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высокой конверсией и увеличенным объемом производства продуктов конверсии;

фиг. 3В представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высоким объемом переработки, более высокой интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии;

фиг. 3В представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высокими конверсией и объемом переработки, а также с увеличенным объемом производства продуктов конверсии;

фиг. 4 схематично иллюстрирует одну примерную систему гидропереработки кипящего слоя, использующую двойную каталитическую систему;

фиг. 5 схематично иллюстрирует систему гидропереработки кипящего слоя пилотного масштаба, выполненную с возможностью использования либо только гетерогенного катализатора, либо двойной каталитической системы, включающей в себя гетерогенный катализатор и диспергированные частицы сульфида металла;

фиг. 6 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие относительный осадок по IP-375 в кубе вакуумной колонны (VTB) как функцию конверсии остатка по сравнению с базовыми уровнями при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Ural с использованием различных концентраций диспергированного сульфида металла в соответствии с примерами 9-13;

фиг. 7 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию остатка как функцию температуры реактора при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Arab Medium с использованием различных концентраций диспергированного сульфида металла в соответствии с примерами 14-16;

фиг. 8 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие осадок по IP-375 в кубе колонны O-6 как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Arab Medium с использованием различных катализаторов в соответствии с примерами 14-16;

фиг. 9 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию асфальтена как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Arab Medium с использованием различных концентраций диспергированного сульфида металла в соответствии с примерами 14-16; и

фиг. 10 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию микроуглеродного остатка (MCR) как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Arab Medium с использованием различных концентраций диспергированного сульфида металла в соответствии с примерами 14-16.

### **Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления**

#### **I. Введение и определения.**

Настоящее изобретение относится к способам модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти, а также к модернизированным системам гидропереработки кипящего слоя, сформированным с помощью раскрытых способов. Эти способы и системы включают в себя (1) использование двойной каталитической системы и (2) работу реактора кипящего слоя с более высокой интенсивностью для увеличения объема производства продуктов конверсии.

В качестве примера один способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии тяжелой нефти содержит (1) работу реактора кипя-

шего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включая (i) начальную интенсивность работы реактора и (ii) начальный объем производства продуктов конверсии; (2) последующую модернизацию реактора кипящего слоя для его работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлосульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя при (iii) более высокой интенсивности работы реактора и (iv) увеличенном объеме производства продуктов конверсии, чем при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

Термин "тяжелое нефтяное сырье" относится к тяжелой нефти, битуму нефтеносных песков, тяжелым остаткам и остаткам от процессов нефтепереработки (например, остаткам от легкого крекинга), а также к любым другим низкокачественным материалам, которые содержат существенное количество высококипящих углеводородных фракций и/или которые включают в себя значительное количество асфальтенов, которые могут дезактивировать гетерогенный катализатор и/или вызвать или привести к формированию прекурсоров кокса и осадка. Примеры тяжелого нефтяного сырья включают в себя, не ограничиваясь этим, тяжелую нефть Lloydminster, битум Cold Lake, битум Athabasca, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, остаток, битумный пек, вакуумный остаток (например, вакуумный остаток Ural, вакуумный остаток Arab Medium, вакуумный остаток Athabasca, вакуумный остаток Cold Lake, вакуумный остаток Maya и вакуумный остаток Chichimene), деасфальтированные жидкости, получаемые путем деасфальтирования растворителем, асфальтеновые жидкости, получаемые как побочный продукт деасфальтирования, а также нелетучие жидкие фракции, которые остаются после подвергания сырой нефти, битума из битуминозных песков, превращенного в жидкость угля, нефтяного сланца или каменноугольной смолы дистилляции, горячему разделению, экстракции растворителем и т.п. В качестве дополнительного примера кубовые остатки атмосферных колонн (АТВ) могут иметь номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), хотя подразумевается, что точка отсечения может варьироваться для разных нефтеперерабатывающих заводов и может достигать 380°C (716°F). Кубовые продукты вакуумных колонн могут иметь номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), хотя подразумевается, что точка отсечения может варьироваться для разных нефтеперерабатывающих заводов и может достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Термин "асфальтен" относится к материалам в тяжелом нефтяном сырье, которые обычно не растворимы в парафинистых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан. Асфальтены могут включать в себя листы конденсируемых циклических соединений, удерживаемых вместе гетероатомами, такими как сера, азот, кислород и металлы. Асфальтены в широком смысле включают в себя широкий спектр сложных соединений, имеющих от 80 до 1200 атомов углерода, с преобладающими молекулярными массами, определяемыми с помощью методик приготовления раствора, в диапазоне от 1200 до 16900. Приблизительно 80-90% металлов в сырой нефти содержится во фракции асфальтена, которые вместе с более высокой концентрацией неметаллических гетероатомов делают молекулы асфальтена более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сырье. Гипотетическая структура молекулы асфальтена, разработанная A.G. Bridge с сотрудниками в компании Chevron, изображена на фиг. 1. Как правило, асфальтены обычно определяются на основе результатов определения нерастворимых веществ, и может использоваться более одного определения асфальтенов. В частности, обычно используемым определением асфальтена является "нерастворимые в гептане вещества минус нерастворимые в толуоле вещества" (то есть асфальтены являются растворимыми в толуоле; отложения и остатки, нерастворимые в толуоле, не считаются асфальтенами). Асфальтены, определенные таким образом, могут упоминаться как "асфальтены C<sub>7</sub>". Однако также может равноправно использоваться альтернативное определение, измеряемое как "нерастворимые в пентане вещества минус нерастворимые в толуоле вещества", и обычно упоминаемое как "асфальтены C<sub>5</sub>". В примерах настоящего изобретения используется определение асфальтенов C<sub>7</sub>, но оно может быть легко заменено на определение асфальтенов C<sub>5</sub>.

"Качество" тяжелой нефти измеряется по меньшей мере одной характеристикой, выбираемой, не ограничиваясь этим, из (i) точки кипения; (ii) концентрации серы; (iii) концентрации азота; (iv) концентрации металлов; (v) молекулярной массы; (vi) отношения водорода к углероду; (vii) содержания асфальтенов и (viii) тенденции к формированию осадка.

"Низкокачественная тяжелая нефть" и/или "низкокачественная смесь исходного сырья" имеет по меньшей мере одну характеристику более низкого качества по сравнению с первоначальным тяжелым нефтяным сырьем, выбираемую, не ограничиваясь этим, из (i) более высокой точки кипения; (ii) более высокой концентрации серы; (iii) более высокой концентрации азота; (iv) более высокой концентрации металлов; (v) более высокой молекулярной массы (часто обозначаемой более высокими плотностью и вязкостью); (vi) более низкого отношения водорода к углероду; (vii) более высокого содержания асфальтенов и (viii) более высокой тенденции к формированию осадка.

Термин "потенциальное исходное сырье" относится к низкокачественной тяжелой нефти и низкокачественным смесям тяжелого нефтяного сырья, имеющим по меньшей мере одну характеристику более низкого качества по сравнению с первоначальным тяжелым нефтяным сырьем.

Термины "гидрокрекинг" и "гидроконверсия" относятся к процессу, первичная цель которого состоит в уменьшении интервала кипения тяжелого нефтяного сырья, и в котором существенная часть исходного сырья преобразуется в продукты с более низкими интервалами кипения, чем у первоначального исходного сырья. Гидрокрекинг или гидроконверсия обычно включает в себя фрагментацию более крупных молекул углеводорода в менее крупные молекулярные фрагменты, имеющие меньшее количество атомов углерода и более высокое отношение водорода к углероду. Механизм гидрокрекинга обычно включает в себя формирование свободных радикалов углеводородов во время термической фрагментации с последующим завершением концов свободных радикалов или функциональных групп водородом. Атомы или радикалы водорода, которые реагируют со свободными радикалами углеводорода во время гидрокрекинга, могут образовываться на или с помощью активных площадок катализатора.

Термин "гидроочистка" относится к операциям, первичная цель которых заключается в удалении примесей, таких как сера, азот, кислород, галиды и следовые металлы из исходного сырья, а также в насыщении олефинов и/или стабилизации свободных радикалов углеводородов путем их реакции с водородом вместо того, чтобы позволить им реагировать друг с другом. Эта первичная цель не включает в себя изменение интервала кипения исходного сырья. Гидроочистка чаще всего выполняется с использованием реактора неподвижного слоя, хотя для гидропереработки могут также использоваться другие реакторы гидроочистки, одним примером которых является реактор гидроочистки кипящего слоя.

Конечно, "гидрокрекинг" или "гидроконверсия" могут также включать в себя удаление серы и азота из исходного сырья, а также насыщение олефинов и другие реакции, обычно связываемые с "гидроочисткой". Термины "гидропереработка" и "гидроконверсия" в широком смысле относятся как к процессам "гидрокрекинга", так и к процессам "гидроочистки", которые определяют противоположные концы спектра, а также ко всем промежуточным процессам этого спектра.

Термин "реактор гидрокрекинга" относится к любому реактору, в котором гидрокрекинг (то есть уменьшение интервала кипения) исходного сырья в присутствии водорода и катализатора гидрокрекинга является первичной целью. Реакторы гидрокрекинга характеризуются как имеющие впускное отверстие, в которое могут подаваться тяжелое нефтяное сырье и водород, выходное отверстие, из которого могут извлекаться модернизированное исходное сырье или материал, а также достаточную тепловую энергию для того, чтобы формировать свободные радикалы углеводородов для фрагментации больших молекул углеводородов на более мелкие молекулы. Примеры реакторов гидрокрекинга включают в себя, неограничиваясь этим, реакторы с фазой густой суспензии (то есть двухфазные газожидкостные системы), реакторы кипящего слоя (то есть трехфазные системы газ-жидкость-твердое), реакторы неподвижного слоя (то есть трехфазные системы, которые включают в себя жидкое питание, текущее вниз или вверх через неподвижный слой твердого гетерогенного катализатора, с водородом, обычно текущим прямотоком, но возможно и противотоком к тяжелой нефти).

Термин "температура гидрокрекинга" относится к минимальной температуре, требуемой для того, чтобы вызвать значительный гидрокрекинг тяжелого нефтяного сырья. В большинстве случаев температуры гидрокрекинга предпочтительно находятся в диапазоне от приблизительно 399°C (750°F) до приблизительно 460°C (860°F), более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 418°C (785°F) до приблизительно 443°C (830°F) и наиболее предпочтительно в диапазоне от приблизительно 421°C (790°F) до приблизительно 440°C (825°F).

Термин "газожидкостный реактор гидрокрекинга с фазой густой суспензии" относится к реактору гидропереработки, который включает в себя непрерывную жидкую фазу и газообразную дисперсную среду, которая формирует "густую суспензию" газообразных пузырьков внутри жидкой фазы. Жидкая фаза обычно содержит исходное углеводородное сырье, которое может содержать низкую концентрацию диспергированных частиц металлосульфидного катализатора, а газовая фаза обычно содержит газообразный водород, сероводород и испаренные низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза опционально может включать в себя растворитель-донор водорода. Термин "трехфазный (газ-жидкость-твердое) реактор гидрокрекинга с густой суспензией" используется в том случае, когда твердый катализатор используется вместе с жидкостью и газом. Этот газ может содержать водород, сероводород и испаренные низкокипящие углеводородные продукты. Термин "реактор с фазой густой суспензии" в широком смысле относится к обоим типам реакторов (например, с диспергированными частицами металлосульфидного катализатора, с частицами катализатора микронного размера или больше, а также к реакторам, которые включают в себя и то, и другое).

Термины "твердый гетерогенный катализатор", "гетерогенный катализатор" и "катализатор на носителе" относятся к катализаторам, обычно используемым в системах гидропереработки кипящего слоя и неподвижного слоя, включая катализаторы, разработанные главным образом для гидрокрекинга, гидроконверсии, гидродеметаллизации и/или гидроочистки. Гетерогенный катализатор обычно содержит (i) носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и взаимосвязанные каналы или поры; и (ii) мелкие частицы активного катализатора, такого как сульфиды кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, диспергированные внутри этих каналов или пор. Поры носителя обычно имеют ограниченный размер для сохранения механической целостности гетерогенного катализатора и предотвращения разруше-

ния и формирования лишних мелких частиц в реакторе. Гетерогенные катализаторы могут производиться в виде цилиндрических таблеток или сферических твердых тел.

Термины "диспергированные частицы металлосульфидного катализатора" и "диспергированный катализатор" относятся к частицам катализатора, имеющим размер меньше чем 1 мкм, например диаметр меньше чем приблизительно 500 нм, или меньше чем приблизительно 250 нм, или меньше чем приблизительно 100 нм, или меньше чем приблизительно 50 нм, или меньше чем приблизительно 25 нм, или меньше чем приблизительно 10 нм, или меньше чем приблизительно 5 нм. Термин "диспергированные частицы металлосульфидного катализатора" может включать в себя молекулярные или молекулярно диспергированные соединения катализатора.

Термин "молекулярно-диспергированный катализатор" относится к соединениям катализатора, которые являются, по существу, "растворенными" или диссоциированными из других соединений катализатора или молекул в исходном углеводородном сырье или подходящем разбавителе. Он может включать в себя очень мелкие частицы катализатора, которые содержат всего несколько объединенных молекул катализатора (например, 15 молекул или меньше).

Термин "остаточные частицы катализатора" относится к частицам катализатора, которые остаются в модернизированном материале на выходе из реактора (например, при передаче из реактора гидропереработки в сепаратор и/или другой реактор гидропереработки).

Термин "кондиционированное исходное сырье" относится к исходному углеводородному сырью, в которое прекурсор катализатора был добавлен и перемешан в достаточной степени, чтобы при разложении прекурсора катализатора и формировании активного катализатора он представлял собой диспергированные частицы металлосульфидного катализатора, образованные на месте внутри исходного сырья.

Термины "модернизация" и "модернизированный" при их использовании для описания исходного сырья, подвергающегося или подвергнутого гидропереработке, или получаемого материала, или продукта относятся к одному или более из уменьшения молекулярной массы исходного сырья, уменьшения диапазона температур кипения исходного сырья, уменьшения концентрации асфальтенов, уменьшения концентрации свободных углеводородных радикалов и/или уменьшения количества примесей, таких как сера, азот, кислород, галиды и металлы.

Термин "интенсивность" обычно относится к количеству энергии, которое вводится в тяжелую нефть во время гидропереработки, и часто относится к рабочей температуре реактора гидропереработки (то есть более высокая температура относится к более высокой интенсивности; более низкая температура относится к более низкой интенсивности) в комбинации с продолжительностью воздействия упомянутой температуры. Увеличенная интенсивность обычно увеличивает количество продуктов конверсии, производимых реактором гидропереработки, включая как желательные, так и нежелательные продукты конверсии. Желательные продукты конверсии включают в себя углеводороды с уменьшенной молекулярной массой, температурой кипения и плотностью, которые могут включать в себя конечные продукты, такие как лигроин, дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, воск, котельное топливо и т.п. Другие желательные продукты конверсии включают в себя высококипящие углеводороды, которые могут быть дополнительно обработаны с использованием обычных процессов очистки и/или дистилляции. Нежелательные продукты конверсии включают в себя кокс, осадок, металлы и другие твердые материалы, которые могут осаждаться и вызывать засорение оборудования для гидропереработки, такого как внутренние компоненты реакторов, сепараторы, фильтры, трубы, колонны и гетерогенный катализатор. Нежелательные продукты конверсии могут также относиться к непрореагировавшему остатку, который остается после дистилляции, такому как кубовые остатки атмосферных колонн ("АТВ") или кубовые остатки вакуумных колонн ("ВТВ"). Минимизация нежелательных продуктов конверсии уменьшает засорение оборудования и необходимость в остановках для его очистки. Тем не менее, может быть желательным некоторое количество непрореагировавшего остатка для того, чтобы последующее оборудование для разделения функционировало должным образом, и/или для обеспечения жидкой транспортной среды для содержания кокса, осадка, металлов и других твердых материалов, которые в противном случае могли бы осаждаться и загрязнять оборудование, но которые могут выводиться остающимся остатком.

В дополнение к температуре "интенсивность" может относиться к "конверсии" и/или "объему переработки". Включает ли увеличенная интенсивность увеличенную конверсию и/или увеличенный или уменьшенный объем переработки, может зависеть от качества тяжелого нефтяного сырья и/или массового баланса всей системы гидропереработки. Например, в том случае, когда желательно конвертировать большее количество исходного материала и/или обеспечить большее количество материала для последующего оборудования, увеличенная интенсивность может включать в себя главным образом увеличенный объем переработки без необходимости увеличения фракционной конверсии. Это может включать в себя случай, в котором фракции остатка (АТВ и/или ВТВ) продаются в качестве котельного топлива, и увеличенная конверсия без увеличения объема переработки могла бы уменьшить количество этого продукта. В том случае, когда желательно увеличить отношение модернизированных материалов к фракциям остатка, может быть желательно прежде всего увеличить конверсию без необходимости увеличения объема переработки. Когда качество тяжелой нефти, вводимой в реактор гидропереработки, является непостоянным, может быть желательным выборочно увеличить или уменьшать конверсию и/или объем

переработки для поддержания желаемого отношения модернизированных материалов к фракциям остатка и/или желаемого абсолютного количества или количеств производимого конечного продукта (продуктов).

Термины "конверсия" и "фракционная конверсия" относятся к доле, часто выражаемой как процент, тяжелой нефти, которая с выгодой преобразуется в материалы с более низкой температурой кипения и/или более низкой молекулярной массой. Конверсия выражается как процент от начального содержания остатка (то есть компонентов с температурой кипения больше определенной точки отсечения остатка), который конвертируется в продукты с температурой кипения меньшей, чем эта определенная точка отсечения. Определение точки отсечения остатка может варьироваться и может номинально включать в себя 524°C (975°F), 538°C (1000°F), 565°C (1050°F) и т.п. Она может быть измерена с помощью дистилляционного анализа потоков питания и продукта для определения концентрации компонентов с температурой кипения большей, чем определенная точка отсечения. Фракционная конверсия выражается как  $(F-P)/F$ , где F - количество остатка в объединенных потоках питания, а P - количество в объединенных потоках продукта, где содержания остатка в питании и продукте основаны на том же самом определении точки отсечения. Количество остатка чаще всего определяется на основе массы компонентов с температурой кипения большей, чем определенная точка отсечения, но также могут использоваться объемные или молярные определения.

Термин "объем переработки" относится к количеству исходного материала, которое вводится в реактор гидропереработки за единицу времени. Он также относится к полному количеству продуктов конверсии, удаляемых из реактора гидропереработки, включая объединенное количество желательных и нежелательных продуктов. Объем переработки может быть выражен в объемных единицах, таких как баррели в сутки, или в массовых единицах, таких как метрические тонны в час. Как правило, объем переработки определяется как массовая или объемная скорость подачи питания тяжелого нефтяного сырья (например, кубовых остатков вакуумных колонн и т.п.). Это определение обычно не включает в себя количество разбавителей или других компонентов, которые могут иногда включаться в поток питания блока гидроконверсии, хотя определение, которое включает в себя эти другие компоненты, также может использоваться.

Термин "осадок" относится к твердым веществам, содержащимся в жидком потоке, которые могут оседать. Осадки могут включать в себя неорганические вещества, кокс или нерастворимые асфальтены, которые осаждаются при охлаждении после конверсии. Осадок в нефтепродуктах обычно измеряется с использованием тестовой процедуры IP-375 горячей фильтрации для определения полного осадка в остаточном топливе, которая опубликована как часть стандартов ISO 10307 и ASTM D4870. Другие тесты включают в себя тест осадка IP-390 и тест горячей фильтрации компании Shell. Осадок относится к компонентам нефти, которые имеют склонность к формированию твердых веществ во время их обработки и переработки. Эти формирующие твердые вещества компоненты имеют многочисленные нежелательные эффекты в процессе гидроконверсии, включая ухудшение качества продукта и эксплуатационные проблемы, связанные с засорением. Следует отметить, что хотя строгое определение осадка основано на измерении твердых веществ в тесте на осадок, обычно этот термин используется более свободно и относится к самим формирующим твердые вещества компонентам нефти.

Термин "засорение" относится к формированию нежелательной фазы (загрязнителя), которая мешает обработке. Загрязнитель обычно представляет собой углеродсодержащий материал или твердое вещество, которое осаждается и накапливается внутри технологического оборудования. Засорение может привести к производственным потерям из-за остановки оборудования, уменьшению эффективности оборудования, увеличению потребления энергии благодаря изолирующему эффекту осадков загрязнителя в теплообменниках или нагревателях, увеличению эксплуатационных расходов на очистку оборудования, уменьшению эффективности ректификационных колонн и уменьшению реакционной способности гетерогенного катализатора.

## II. Реакторы и системы гидропереработки в кипящем слое.

Фиг. 2A-2D схематично изображают неограничивающие примеры реакторов и систем гидропереработки кипящего слоя, используемых для гидропереработки исходного углеводородного сырья, такого как тяжелая нефть, которые могут быть модернизированы для использования двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Следует иметь в виду, что эти примерные реакторы и системы гидропереработки кипящего слоя могут включать в себя межкаскадное разделение, интегрированную гидроочистку и/или интегрированный гидрокрекинг.

Фиг. 2A схематично иллюстрирует реактор 10 гидропереработки кипящего слоя, используемый в системе гидрокрекинга LC-Fining, разработанной C-E Lummus. Реактор 10 кипящего слоя включает в себя впускное отверстие 12 вблизи от дна, через которое вводятся исходное сырье 14 и сжатый газообразный водород 16, а также верхнее выходное отверстие 18, через которое извлекается гидропереработанный материал 20.

Реактор 10 дополнительно включает в себя расширенную зону 22 катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 24, который поддерживается в расширенном или псевдооживленном состоянии против силы тяжести восходящим движением жидких углеводородов и газа (схематично изображенного

как пузырьки 25) через реактор 10 кипящего слоя. Нижний конец расширенной зоны 22 катализатора определяется сетчатой тарелкой 26 распределителя, которая отделяет расширенную зону 22 катализатора от нижней не содержащей гетерогенного катализатора зоны 28, расположенной между дном реактора 10 кипящего слоя и сетчатой тарелкой 26 распределителя. Сетчатая тарелка 26 распределителя выполнена с возможностью равномерного распределения газообразного водорода и углеводородов по реактору и предотвращения падения гетерогенного катализатора 24 под действием силы тяжести в нижнюю не содержащую гетерогенного катализатора зону 28. Верхний конец расширенной зоны 22 катализатора является высотой, на которой направленная вниз сила тяжести становится равной или больше подъемной силы движущегося вверх через реактор 10 кипящего слоя исходного сырья и газа, поскольку гетерогенный катализатор 24 достигает заданного уровня расширения или разделения. Выше расширенной зоны 22 катализатора находится верхняя не содержащая гетерогенного катализатора зона 30.

Углеводороды и другие материалы внутри реактора 10 кипящего слоя непрерывно рециркулируют от верхней не содержащей гетерогенного катализатора зоны 30 к нижней не содержащей гетерогенного катализатора зоне 28 посредством рециркуляционного канала 32, расположенного в центре реактора 10 кипящего слоя и соединенного с нагнетающим насосом 34 на дне реактора 10 кипящего слоя. Наверху рециркуляционного канала 32 имеется воронкообразная рециркуляционная чаша 36, через которую исходное сырье забирается из верхней не содержащей гетерогенного катализатора зоны 30. Материал, направляющийся вниз через рециркуляционный канал 32, входит в нижнюю не содержащую гетерогенного катализатора зону 28, а затем проходит вверх через сетчатую тарелку 26 распределителя и в расширенную зону 22 катализатора, где он смешивается со свежедобавленным исходным сырьем 14 и газообразным водородом 16, входящими в реактор 10 кипящего слоя через впускное отверстие 12. Непрерывная циркуляция смешанных материалов вверх через реактор 10 кипящего слоя выгодно поддерживает гетерогенный катализатор 24 в расширенном или псевдооживленном состоянии внутри расширенной зоны 22 катализатора, минимизирует образование каналов, управляет скоростями реакций и сохраняет тепло, выделяемое экзотермическими реакциями гидрирования, на безопасном уровне.

Свежий гетерогенный катализатор 24 вводится в реактор 10 кипящего слоя, такой как расширенная зона 22 катализатора, через патрубок 38 ввода катализатора, который проходит через верхнюю часть реактора 10 кипящего слоя напрямую в расширенную зону 22 катализатора. И использованный гетерогенный катализатор 24 извлекается из расширенной зоны 22 катализатора через патрубок 40 извлечения катализатора, который проходит от нижнего конца расширенной зоны 22 катализатора через сетчатую тарелку 26 распределителя и дно реактора 10 кипящего слоя. Следует иметь в виду, что патрубок 40 извлечения катализатора не способен отличать полностью отработанный катализатор, частично использованный, но все еще активный катализатор и свежедобавленный катализатор, так что в качестве "отработанного" катализатора из реактора 10 кипящего слоя обычно извлекается статистическое распределение гетерогенного катализатора 24.

Модернизированный материал 20, извлеченный из реактора 10 кипящего слоя, может быть введен в сепаратор 42 (например, горячий сепаратор, межкаскадный сепаратор с перепадом давления или дистилляционную колонну). Сепаратор 42 отделяет одну или более летучих фракций 46 от нелетучей фракции 48.

Фиг. 2В схематично иллюстрирует реактор 110 кипящего слоя, используемый в системе гидрокрекинга H-Oil, разработанной компанией Hydrocarbon Research Incorporated и в настоящее время лицензированной компанией Axens. Реактор 110 кипящего слоя включает в себя впускное отверстие 112, через которое вводятся тяжелое нефтяное сырье 114 и сжатый газообразный водород 116, и выходное отверстие 118, через которое извлекается модернизированный материал 120. Расширенная зона 122 катализатора, содержащая гетерогенный катализатор 124, ограничивается сетчатой тарелкой 126 распределителя, которая отделяет расширенную зону 122 катализатора от нижней не содержащей катализатора зоны 128 между дном реактора 110 и сетчатой тарелкой 126 распределителя, а также верхним концом 129, который определяет приблизительную границу между расширенной зоной 122 катализатора и верхней не содержащей катализатора зоной 130. Пунктирная линия раздела 131 схематично иллюстрирует приблизительный уровень гетерогенного катализатора 124, когда он не находится в расширенном или псевдооживленном состоянии.

Материалы непрерывно рециркулируют внутри реактора 110 с помощью рециркуляционного канала 132, связанного с нагнетательным насосом 134, установленным снаружи реактора 110. Материалы забираются через воронкообразную чашу 136 из верхней не содержащей катализатора зоны 130. Рециркуляционная чаша 136 является спиралеобразной, что помогает отделить водородные пузырьки 125 от рециркулирующего материала 132 для предотвращения кавитации в нагнетательном насосе 134. Рециркулирующий материал 132 входит в нижнюю не содержащую катализатора зону 128, где он смешивается со свежим исходным сырьем 116 и газообразным водородом 118, и эта смесь проходит вверх через сетчатую тарелку 126 распределителя в расширенную зону 122 катализатора. Свежий катализатор 124 вводится в расширенную зону 122 катализатора через патрубок 136 ввода катализатора, а отработанный катализатор 124 извлекается из расширенной зоны 122 катализатора через патрубок 140 извлечения катализатора.

Основным отличием между реактором 110 кипящего слоя типа H-Oil и реактором 10 кипящего слоя типа LC-Fining является расположение нагнетательного насоса. Нагнетательный насос 134 в реакторе 110 типа H-Oil расположен снаружи от реакционной камеры. Рециркулирующее исходное сырье вводится через отверстие рециркуляции в нижней части реактора 110. Отверстие рециркуляции включает в себя распределитель 143, который помогает равномерно распределять материалы по нижней не содержащей катализатора зоне 128. Модернизированный материал 120 направляется в сепаратор 142, который отделяет одну или несколько летучих фракций 146 от нелетучей фракции 148.

Фиг. 2С схематично иллюстрирует систему 200 гидропереработки кипящего слоя, содержащую множество реакторов кипящего слоя. Система 200 гидропереработки, примером которой является блок гидропереработки LC-Fining, может включать в себя три последовательных реактора 210 кипящего слоя для модернизации исходного сырья 214. Исходное сырье 214 вводится в первый реактор 210а кипящего слоя вместе с газообразным водородом 216, оба из которых пропускаются через соответствующие нагреватели перед входом в реактор. Модернизированный материал 220а из первого реактора 210а кипящего слоя вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 во второй реактор 210b кипящего слоя. Модернизированный материал 220b из второго реактора 210b кипящего слоя вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 в третий реактор 210с кипящего слоя.

Следует понимать, что один или более межкаскадных сепараторов опционально могут располагаться между первым и вторым реакторами 210а, 210b и/или вторым и третьим реакторами 210b, 210с для удаления низкокипящих фракций и газов из нелетучей фракции, содержащей жидкие углеводороды и остаточные диспергированные частицы металлосульфидного катализатора. Может быть желательным удалить низшие алканы, такие как гексаны и гептаны, которые являются ценными топливными продуктами, но слабыми растворителями для асфальтенов. Удаление летучих материалов между множественными реакторами улучшает производство ценных продуктов и увеличивает растворимость асфальтенов во фракции жидких углеводородов, подаваемой в последующий реактор (реакторы). И то, и другое увеличивает эффективность системы гидропереработки в целом.

Модернизированный материал 220с из третьего реактора 210с кипящего слоя направляется в высокотемпературный сепаратор 242а, который разделяет летучую и нелетучую фракции. Летучая фракция 246а проходит через теплообменник 250, который подогревает газообразный водород 216 перед его вводом в первый реактор 210а кипящего слоя. Несколько охлажденная летучая фракция 246а направляется в среднетемпературный сепаратор 242b, который отделяет оставшуюся летучую фракцию 246b от полученной жидкой фракции 248b, которая образуется в результате охлаждения теплообменником 250. Оставшаяся летучая фракция 246b направляется дальше в низкотемпературный сепаратор 242с для дальнейшего разделения на газообразную фракцию 252с и дегазированную жидкую фракцию 248с.

Жидкая фракция 248а из высокотемпературного сепаратора 242а направляется вместе с полученной жидкой фракцией 248b из среднетемпературного сепаратора 242b в сепаратор 242d низкого давления, который отделяет богатый водородом газ 252d от дегазированной жидкой фракции 248d, которая затем смешивается с дегазированной жидкой фракцией 248с из низкотемпературного сепаратора 242с и фракционируется на продукты. Газообразная фракция 252с из низкотемпературного сепаратора 242с разделяется на отходящий газ, продувочный газ и газообразный водород 216. Газообразный водород 216 сжимается, смешивается со свежим газообразным водородом 216а, и либо пропускается через теплообменник 250 и вводится в первый реактор 210а кипящего слоя вместе с исходным сырьем 216, либо вводится напрямую во второй и третий реакторы 210b и 210b кипящего слоя.

Фиг. 2D схематично иллюстрирует систему 200 гидропереработки кипящего слоя, содержащую множество реакторов кипящего слоя, подобную системе, проиллюстрированной на фиг. 2С, но имеющую межкаскадный сепаратор 221 между вторым и третьим реакторами 210b, 210с (хотя межкаскадный сепаратор 221 может быть расположен между первым и вторым реакторами 210а, 210b). Как показано на чертеже, выходящий из реактора 210b второй ступени поток входит в межкаскадный сепаратор 221, который может быть сепаратором высокого давления и высокой температуры. Жидкая фракция из сепаратора 221 объединяется с частью рециркуляционного водорода из линии 216, а затем входит в реактор 210с третьей ступени. Паровая фракция из межкаскадного сепаратора 221 обходит реактор 210с третьей ступени, смешивается с потоком, выходящим из реактора 210с третьей ступени, а затем поступает в сепаратор 242а высокого давления и высокой температуры.

Это позволяет более легким, более насыщенным компонентам, сформированным на первых двух реакторных стадиях, обходить реактор 210с третьей ступени. Преимуществами этого являются (1) снижение паровой нагрузки на реактор третьей ступени, что увеличивает использование объема реактора третьей ступени для преобразования оставшихся тяжелых компонентов, и (2) уменьшенная концентрация компонентов "антирастворителя" (насыщенных углеводородов), которые могут дестабилизировать асфальтены в реакторе 210с третьей ступени.

В предпочтительных вариантах осуществления системы гидропереработки выполнены с возможностью и работают для поддержания реакций гидрокрекинга вместо простой гидроочистки, которая является менее интенсивной формой гидропереработки. Гидрокрекинг включает в себя разрыв углерод-углеродных молекулярных связей, например, для снижения молекулярной массы больших молекул угле-

водорода и/или размыкания кольца ароматических соединений. Гидроочистка, с другой стороны, включает в себя главным образом гидрирование ненасыщенных углеводородов с минимальным разрывом или вообще без разрыва углерод-углеродных молекулярных связей. Для ускорения реакций гидрокрекинга, а не простой гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работает при температуре в диапазоне от приблизительно 750°F (399°C) до приблизительно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 780°F (416°C) до приблизительно 830°F (443°C), при давлении в диапазоне от приблизительно 1000 фунт/кв.дюйм изб. (6,9 МПа) до приблизительно 3000 фунт/кв.дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 1500 фунт/кв.дюйм изб. (10,3 МПа) до приблизительно 2500 фунт/кв.дюйм изб. (17,2 МПа) и предпочтительно при объемной скорости (например, часовой объемной скорости жидкости (LHSV), определяемой как отношение объема питания к объему реактора в час) в диапазоне от приблизительно 0,05 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 0,45 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 0,15 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 0,35 ч<sup>-1</sup>. Разница между гидрокрекингом и гидроочисткой может быть выражена также в терминах конверсии остатка (причем гидрокрекинг приводит к существенной конверсии высококипящих углеводородов в низкокипящие, а гидроочистка нет). Системы гидропереработки, раскрытые в настоящем документе, могут приводить к конверсии остатка в диапазоне от приблизительно 40 до приблизительно 90%, предпочтительно в диапазоне от приблизительно 55 до приблизительно 80%. Предпочтительный диапазон конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различной сложности обработки для различного исходного сырья. Как правило, конверсия будет по меньшей мере приблизительно на 5%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно на 10% выше по сравнению с работой реактора кипящего слоя до модернизации путем использования двойной каталитической системы, как это раскрыто в настоящем документе.

### III. Модернизация реактора гидропереработки кипящего слоя.

Фиг. 3А, 3В, 3С и 3D представляют собой блок-схемы, которые иллюстрируют примерные способы для модернизации реактора кипящего слоя для использования двойной каталитической системы и увеличения интенсивности работы реактора и увеличения объема производства продуктов конверсии.

Фиг. 3А более конкретно иллюстрирует способ, содержащий (1) первоначальную работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях; (2) добавление диспергированных частиц металлосульфидного катализатора в реактор кипящего слоя для формирования модернизированного реактора с двойной каталитической системой и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, с увеличенной интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии по сравнению с работой при начальных условиях.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления гетерогенный катализатор, используемый при первоначальной работе реактора кипящего слоя при начальных условиях, представляет собой коммерчески доступный катализатор, который обычно используется в реакторах кипящего слоя. Для максимизации эффективности начальные условия в реакторе могут соответствовать такой интенсивности работы реактора, при которой формирование осадка и засорение поддерживаются на допустимых уровнях. Следовательно, увеличение интенсивности работы реактора без модернизации реактора кипящего слоя для использования двойной каталитической системы может привести к чрезмерному формированию осадка и нежелательному засорению оборудования, что потребовало бы более частых остановок и очистки реактора гидропереработки и связанного с ним оборудования, такого как трубы, колонны, нагреватели, гетерогенный катализатор и/или сепарационное оборудование.

Для того, чтобы увеличить интенсивность работы реактора и производство продуктов конверсии без увеличения засорения оборудования и потребности в более частых остановках и обслуживании, реактор кипящего слоя модернизируется для использования двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлосульфидного катализатора. Работа модернизированного реактора кипящего слоя с увеличенной интенсивностью может включать в себя работу с увеличенной конверсией и/или увеличенным объемом переработки по сравнению с работой при начальных условиях. Оба этих режима обычно включают в себя работу модернизированного реактора при повышенной температуре.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора с увеличенной интенсивностью включает в себя увеличение рабочей температуры модернизированного реактора кипящего слоя номинально по меньшей мере приблизительно на 2,5°C, или по меньшей мере приблизительно на 5°C, по меньшей мере приблизительно на 7,5°C, или по меньшей мере приблизительно на 10°C, или по меньшей мере приблизительно на 15°C по сравнению с работой при начальных условиях.

Фиг. 3В представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высокой конверсией и увеличенным объемом производства продуктов конверсии. Эта блок-схема представляет собой один вариант осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3А. Фиг. 3В более конкретно иллюстрирует способ, содержащий (1) первоначальную работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях; (2) добавление диспергированных частиц металло-

сульфидного катализатора в реактор кипящего слоя для формирования модернизированного реактора с двойной каталитической системой и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, с увеличенной конверсией и увеличенным объемом производства продуктов конверсии по сравнению с работой при начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора с увеличенной конверсией включает в себя увеличение конверсии модернизированного реактора кипящего слоя по меньшей мере приблизительно на 2,5%, или по меньшей мере приблизительно на 5%, по меньшей мере приблизительно на 7,5%, или по меньшей мере приблизительно на 10%, или по меньшей мере приблизительно на 15% по сравнению с работой при начальных условиях.

Фиг. 3С представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высоким объемом переработки, более высокой интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии. Эта блок-схема представляет собой один вариант осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3А. Фиг. 3С более конкретно иллюстрирует способ, содержащий (1) первоначальную работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях; (2) добавление диспергированных частиц металлосульфидного катализатора в реактор кипящего слоя для формирования модернизированного реактора с двойной каталитической системой и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, с более высоким объемом переработки, с увеличенной интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии по сравнению с работой при начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора с увеличенным объемом переработки включает в себя увеличение объема переработки модернизированного реактора кипящего слоя по меньшей мере приблизительно на 2,5%, или по меньшей мере приблизительно на 5%, или по меньшей мере приблизительно на 10%, или по меньшей мере приблизительно на 15%, или по меньшей мере приблизительно на 20% (например, на 24%) по сравнению с работой при начальных условиях.

Фиг. 3В представляет собой блок-схему, иллюстрирующую один примерный способ модернизации реактора кипящего слоя для его работы с более высокой конверсией, более высоким объемом переработки, а также с увеличенным объемом производства продуктов конверсии. Эта блок-схема представляет собой один вариант осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3А. Фиг. 3В более конкретно иллюстрирует способ, содержащий (1) первоначальную работу реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях; (2) добавление диспергированных частиц металлосульфидного катализатора в реактор кипящего слоя для формирования модернизированного реактора с двойной каталитической системой и (3) работу модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, с более высокой конверсией, с увеличенным объемом переработки и увеличенным объемом производства продуктов конверсии по сравнению с работой при начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора с увеличенной конверсией и объемом переработки включает в себя увеличение конверсии модернизированного реактора кипящего слоя по меньшей мере приблизительно на 2,5%, или по меньшей мере приблизительно на 5%, по меньшей мере приблизительно на 7,5%, или по меньшей мере приблизительно на 10%, или по меньшей мере приблизительно на 15%, а также увеличение объема переработки по меньшей мере приблизительно на 2,5%, или по меньшей мере приблизительно на 5%, по меньшей мере приблизительно на 10%, или по меньшей мере приблизительно на 15%, или по меньшей мере приблизительно на 20% по сравнению с работой при начальных условиях.

Диспергированные частицы металлосульфидного катализатора могут быть созданы отдельно, а затем добавлены в реактор кипящего слоя при формировании двойной каталитической системы. Альтернативно или в дополнение к этому по меньшей мере часть диспергированных частиц металлосульфидного катализатора может быть сформирована на месте внутри реактора кипящего слоя.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлосульфидного катализатора выгодно формируются на месте внутри всего тяжелого нефтяного сырья. Это может быть достигнуто путем сначала смешивания прекурсора катализатора с тяжелым нефтяным сырьем для того, чтобы сформировать кондиционированное исходное сырье, а затем нагревания этого кондиционированного исходного сырья для того, чтобы разложить прекурсор катализатора и вызвать или позволить металлу катализатора прореагировать с серой, которая уже имеется и/или добавляется к тяжелой нефти, для того, чтобы сформировать диспергированные частицы металлосульфидного катализатора.

Прекурсор катализатора может быть растворимым в нефти и иметь температуру разложения в диапазоне от приблизительно 10 °C (212°F) до приблизительно 350°C (662°F), или в диапазоне от приблизительно 150°C (302°F) до приблизительно 300°C (572°F), или в диапазоне от приблизительно 175°C (347°F) до приблизительно 250°C (482°F). Примерные прекурсоры катализатора включают в себя металлоорганические комплексы или соединения, более конкретно растворимые в нефти соединения или комплексные соединения переходных металлов и органических кислот, имеющие достаточно высокую тем-

температуру или диапазон температур разложения для того, чтобы избежать существенного разложения при смешивании с тяжелым нефтяным сырьем при подходящих условиях смешивания. При смешивании прекурсора катализатора с углеводородным нефтяным разбавителем выгодным является поддерживать этот разбавитель при температуре, ниже которой происходит значительное разложение прекурсора катализатора. Специалист в данной области техники, следуя настоящему раскрытию, может выбрать такой температурный профиль смешивания, который приводит к тщательному смешиванию выбранной композиции прекурсора без существенного разложения перед формированием диспергированных частиц металлосульфидного катализатора.

Примерные прекурсоры катализатора включают в себя, не ограничиваясь этим, 2-этилгексаноат молибдена, октоат молибдена, нафтанат молибдена, нафтанат ванадия, октоат ванадия, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил ванадия и пентакарбонил железа. Другие прекурсоры катализатора включают в себя соли молибдена, содержащие множество катионных атомов молибдена и множество карбоксилатных анионов по меньшей мере из 8 атомов углерода, которые являются по меньшей мере одним из (а) ароматических соединений, (b) алициклических соединений или (с) разветвленных, ненасыщенных и алифатических соединений. 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 подходят по меньшей мере под одну из перечисленных категорий, включают в себя карбоксилатные анионы, полученные из карбоновых кислот, выбираемых из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, гераниевой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиенойной кислоты), а также их комбинаций.

В других вариантах осуществления карбоксилатные анионы для использования в создании масло-растворимых, термически устойчивых соединений прекурсора молибденового катализатора получают из карбоновых кислот, выбираемых из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, гераниевой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиенойной кислоты), 10-ундеценной кислоты, лауриновой кислоты, а также их комбинаций. Было обнаружено, что прекурсоры молибденового катализатора, приготовленные с использованием карбоксилатных анионов, полученных из вышеперечисленных карбоновых кислот, обладают улучшенной термической стойкостью.

Прекурсоры катализатора с более высокой термической стойкостью могут иметь температуру первого разложения выше чем 210°C, выше чем приблизительно 225°C, выше чем приблизительно 230°C, выше чем приблизительно 240°C, выше чем приблизительно 275°C или выше чем приблизительно 290°C. Такие прекурсоры катализатора могут иметь температуру пика разложения выше чем 250°C, или выше чем приблизительно 260°C, или выше чем приблизительно 270°C, или выше чем приблизительно 280°C, или выше чем приблизительно 290°C, или выше чем приблизительно 330°C.

Специалист в данной области техники, следуя настоящему раскрытию, может выбрать такой температурный профиль смешивания, который приводит к тщательному смешиванию выбранной композиции прекурсора без существенного разложения перед формированием диспергированных частиц металлосульфидного катализатора.

Принимая во внимание, что область охвата настоящего изобретения включает в себя непосредственное смешивание композиции прекурсора катализатора с тяжелым нефтяным сырьем, в таких случаях следует соблюдать осторожность и смешивать компоненты в течение времени, достаточного для тщательного смешивания композиции прекурсора с исходным сырьем до того, как начнется существенное разложение композиции прекурсора. Например, американский патент № 5578197 (Суг et al.), раскрытие которого включено в настоящий документ посредством ссылки, описывает способ, с помощью которого 2-этилгексаноат молибдена смешивался с битумным остатком вакуумной колонны в течение 24 ч до того, как полученная смесь была нагрета в реакторе для формирования соединения катализатора и выполнения гидрокрекинга (см. колонку 10, строки 4-43). Принимая во внимание, что 24-часовое смешивание в тестовой среде может быть полностью приемлемым, такие длительные времена смешивания могут сделать некоторые промышленные операции непозволительно дорогими. Для того, чтобы гарантировать полное смешивание прекурсора катализатора с тяжелой нефтью до нагревания для формирования активного катализатора, ряд стадий смешивания выполняется с помощью различных смесительных устройств перед нагреванием кондиционированного исходного сырья. Они могут включать в себя один или несколько последовательных смесителей с малыми сдвиговыми усилиями, а затем один или несколько смесителей с высокими сдвиговыми усилиями, после которых следует усреднительная емкость и циркуляционный насос, а затем один или несколько многоступенчатых насосов высокого давления, используемых для повышения давления в потоке питания перед его введением в реактор для гидропереработки.

В некоторых вариантах осуществления кондиционированное исходное сырье подогревается с использованием нагревательного устройства перед его входом в реактор гидропереработки для того, чтобы сформировать по меньшей мере часть диспергированных частиц металлосульфидного катализатора на месте в тяжелой нефти. В других вариантах осуществления кондиционированное исходное сырье нагре-

вается или дополнительно нагревается в реакторе гидропереработки для того, чтобы сформировать по меньшей мере часть диспергированных частиц металлосульфидного катализатора на месте в тяжелой нефти.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлосульфидного катализатора могут быть сформированы в многоступенчатом процессе. Например, маслорастворимую композицию прекурсора катализатора можно заранее перемешать с углеводородным разбавителем для того, чтобы сформировать разбавленную смесь прекурсора. Примеры подходящих углеводородных разбавителей включают в себя, не ограничиваясь этим, вакуумный газойль (который обычно имеет номинальный интервал температур кипения 360-524°C) (680-975°F), отстойный газойль или каталитический газойль (который обычно имеет номинальный интервал температур кипения 360-550°C) (680-1022°F), газойль (который обычно имеет номинальный интервал температур кипения 200-360°C) (392-680°F), часть тяжелого нефтяного сырья и другие углеводороды, которые номинально кипят при температуре выше чем приблизительно 200°C.

Отношение прекурсора катализатора к углеводородному разбавителю, используемому для приготовления разбавленной смеси прекурсора, может находиться в диапазоне от приблизительно 1:500 до приблизительно 1:1, или в диапазоне от приблизительно 1:150 до приблизительно 1:2, или в диапазоне от приблизительно 1:100 до приблизительно 1:5 (например, 1:100, 1:50, 1:30 или 1:10).

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

Прекурсор катализатора предпочтительно смешивается с углеводородным разбавителем ниже температуры, при которой распадается значительная часть композиции прекурсора катализатора. Смешивание для формирования разбавленной смеси прекурсора может выполняться при температуре в диапазоне от приблизительно 25°C (77°F) до приблизительно 250°C (482°F), или в диапазоне от приблизительно 50°C (122°F) до приблизительно 200°C (392°F), или в диапазоне от приблизительно 75°C (167°F) до приблизительно 150°C (302°F). Температура, при которой формируется разбавленная смесь прекурсора, может зависеть от температуры разложения и/или других характеристик используемого прекурсора катализатора и/или характеристик углеводородного разбавителя, таких как вязкость.

Прекурсор катализатора предпочтительно смешивается с углеводородным разбавителем в течение периода времени от приблизительно 0,1 с до приблизительно 5 мин, или от приблизительно 0,5 с до приблизительно 3 мин, или от приблизительно 1 с до приблизительно 1 мин. Фактическое время смешивания зависит, по меньшей мере, частично от температуры (которая влияет на вязкость текучих сред) и интенсивности перемешивания. Интенсивность перемешивания зависит, по меньшей мере, частично от количества стадий, например для встроенного статического смесителя.

Предварительное смешивание прекурсора катализатора с углеводородным разбавителем для формирования разбавленной смеси прекурсора, которая затем смешивается с тяжелым нефтяным сырьем, в значительной степени помогает тщательному смешиванию прекурсора катализатора с исходным сырьем, особенно за относительно короткий период времени, требуемый для крупномасштабных промышленных операций. Формирование разбавленной смеси прекурсора сокращает общее время смешивания за счет (1) уменьшения или устранения различий в растворимости между более полярным прекурсором катализатора и более гидрофобным тяжелым нефтяным сырьем, (2) уменьшения или устранения различий в реологии между прекурсором катализатора и тяжелым нефтяным сырьем и/или (3) разрушения молекул прекурсора катализатора для формирования растворенного вещества в углеводородном разбавителе, которое более легко диспергируется в тяжелом нефтяном сырье.

Разбавленная смесь прекурсора затем объединяется с тяжелым нефтяным сырьем и перемешивается некоторое достаточное время таким образом, чтобы диспергировать прекурсор катализатора по всему исходному сырью для формирования кондиционированного исходного сырья, в котором прекурсор катализатора является полностью смешанным с тяжелой нефтью перед термическим разложением и формированием активных частиц металлосульфидного катализатора. Для того, чтобы получить достаточное смешивание прекурсора катализатора с тяжелым нефтяным сырьем, разбавленная смесь прекурсора и тяжелое нефтяное сырье предпочтительно перемешиваются в течение от приблизительно 0,1 с до приблизительно 5 мин, или от приблизительно 0,5 с до приблизительно 3 мин, или от приблизительно 1 с до приблизительно 3 мин. Увеличение интенсивности и/или энергии сдвига процесса перемешивания обычно уменьшает время, требуемое для достижения полного смешения.

Примеры смесительных устройств, которые могут использоваться для достижения полного смешения прекурсора катализатора и/или разбавленной смеси прекурсора с тяжелой нефтью, включают в себя, не ограничиваясь этим, смешивание с высоким сдвиговым усилием, такое как смешивание, создаваемое в сосуде с пропеллерной мешалкой или турбинной мешалкой; множество последовательных статических смесителей; множество последовательных статических смесителей в комбинации с последовательными смесителями с высоким сдвиговым усилием; множество последовательных статических смесителей в

комбинации с последовательными смесителями с высоким сдвиговым усилием с последующей усреднительной емкостью; комбинации вышеперечисленного с последующим одним или более многоступенчатыми центробежными насосами; а также один или более многоступенчатых центробежных насосов. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления непрерывное, а не периодическое, смешивание может выполняться с использованием высокоэнергетических насосов, имеющих множество камер, внутри которых композиция прекурсора катализатора и тяжелое нефтяное сырье взбиваются и смешиваются в ходе процесса перекачки. Такой смеситель может также использоваться для обсужденного выше процесса предварительного смешивания, в котором прекурсор катализатора смешивается с углеводородным разбавителем для того, чтобы сформировать смесь прекурсора катализатора.

В случае тяжелого нефтяного сырья, которое является твердым или чрезвычайно вязким при комнатной температуре, может быть полезным нагревать такое исходное сырье для его размягчения и создания исходного сырья, имеющего достаточно низкую вязкость для того, чтобы обеспечить хорошее смешивание маслорастворимого прекурсора катализатора с исходным сырьем. В большинстве случаев уменьшение вязкости тяжелого нефтяного сырья уменьшает время, требуемое для достижения полного и тщательного смешивания маслорастворимой композиции прекурсора с исходным сырьем.

Тяжелое нефтяное сырье и прекурсор катализатора и/или разбавленная смесь прекурсора предпочтительно смешиваются при температуре от приблизительно 25°C (77°F) до приблизительно 350°C (662°F), или от приблизительно 50°C (122°F) до приблизительно 300°C (572°F), или от приблизительно 75°C (167°F) до приблизительно 250°C (482°F) для получения кондиционированного исходного сырья.

В том случае, когда прекурсор катализатора смешивается напрямую с тяжелым нефтяным сырьем без предварительного формирования разбавленной смеси прекурсора, может быть выгодным смешивать прекурсор катализатора и тяжелое нефтяное сырье при температуре ниже той, при которой разлагается значительная часть композиции прекурсора катализатора. Однако в том случае, когда прекурсор катализатора заранее смешивается с углеводородным разбавителем для формирования разбавленной смеси прекурсора, которая после этого смешивается с тяжелым нефтяным сырьем, может быть допустимым, чтобы тяжелое нефтяное сырье имело температуру разложения прекурсора катализатора или выше. Причиной этого является то, что поскольку углеводородный разбавитель окружает индивидуальные молекулы прекурсора катализатора и препятствует их агломерации в большие частицы, он временно изолирует молекулы прекурсора катализатора от тепла тяжелой нефти во время смешивания и облегчает достаточно быстрое диспергирование молекул прекурсора катализатора в тяжелом нефтяном сырье до того, как они начнут разлагаться и выделять металл. В дополнение к этому дополнительное нагревание исходного сырья может быть необходимым для выделения сероводорода из серосодержащих молекул тяжелой нефти для того, чтобы сформировать частицы металлосульфидного катализатора. Таким образом, прогрессивное разбавление прекурсора катализатора обеспечивает высокий уровень диспергирования в тяжелом нефтяном сырье, приводящий к формированию сильно диспергированных частиц металлосульфидного катализатора даже тогда, когда исходное сырье имеет температуру выше температуры разложения прекурсора катализатора.

После того как прекурсор катализатора был хорошо смешан с тяжелой нефтью для получения кондиционированного исходного сырья, эта композиция затем нагревается, чтобы вызвать разложение прекурсора катализатора для выделения из нее металла катализатора, его реакции с серой, уже имеющейся и/или добавляемой к тяжелой нефти, и формирования активных частиц металлосульфидного катализатора. Металл из прекурсора катализатора может первоначально формировать оксид металла, который затем реагирует с серой, имеющейся в тяжелой нефти, для образования соединения сульфида металла, которое формирует окончательный активный катализатор. В том случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает в себя достаточное или избыточное количество серы, окончательный активированный катализатор может быть сформирован на месте путем нагревания тяжелого нефтяного сырья до температуры, достаточной для выделения из него серы. В некоторых случаях сера может высвободиться при той же самой температуре, при которой разлагается композиция прекурсора. В других случаях может потребоваться дополнительный нагрев до более высокой температуры.

Если прекурсор катализатора будет полностью смешан с тяжелой нефтью, то, по меньшей мере, существенная часть высвобожденных ионов металла будет в достаточной степени защищена или изолирована от других ионов металла, чтобы они могли сформировать молекулярно-диспергированный катализатор после реакции с серой для образования металлосульфидного соединения. При некоторых обстоятельствах может происходить незначительная агломерация, приводящая к коллоидным частицам катализатора. Однако считается, что тщательное смешивание прекурсора катализатора с исходным сырьем перед термическим разложением прекурсора катализатора может привести к индивидуальным молекулам катализатора, а не к коллоидным частицам. Простое смешивание, не дающее достаточной степени смешения, прекурсора катализатора с исходным сырьем обычно приводит к формированию больших агломерированных металлосульфидных соединений микронного размера или больше.

Для того, чтобы сформировать диспергированные частицы металлосульфидного катализатора, кондиционированное исходное сырье нагревается до температуры от приблизительно 275°C (527°F) до при-

близительно 450°C (842°F), или от приблизительно 310°C (590°F) до приблизительно 430°C (806°F), или от приблизительно 330°C (626°F) до приблизительно 410°C (770°F).

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

В том случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает в себя значительное количество молекул асфальтена, диспергированные частицы металлосульфидного катализатора могут предпочтительно связываться с молекулами асфальтена или оставаться в непосредственной близости от них. Молекулы асфальтена могут иметь большее сродство к частицам металлосульфидного катализатора, поскольку молекулы асфальтена являются в целом более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды, содержащиеся в тяжелой нефти. Поскольку частицы металлосульфидного катализатора имеют тенденцию быть очень гидрофильными, индивидуальные частицы или молекулы будут иметь тенденцию мигрировать к более гидрофильным функциональным группам или молекулам в тяжелом нефтяном сырье.

Во время как чрезвычайно полярная природа частиц металлосульфидного катализатора заставляет или позволяет им ассоциироваться с молекулами асфальтена, существует общая несовместимость между чрезвычайно полярными соединениями катализатора и гидрофобной тяжелой нефтью, что требует вышеупомянутого тщательного перемешивания или полного смешения композиции прекурсора катализатора с тяжелой нефтью перед разложением и формированием активных частиц катализатора. Поскольку соединения металлического катализатора являются чрезвычайно полярными, они не могут быть эффективно диспергированы в тяжелой нефти при их непосредственном смешивании. В практическом смысле формирование более мелких активных частиц катализатора приводит к большему количеству частиц катализатора, что обеспечивает более равномерное распределение площадок катализатора по всей тяжелой нефти.

#### IV. Модернизированный реактор кипящего слоя.

Фиг. 4 схематично иллюстрирует один пример модернизированной системы 400 гидропереработки кипящего слоя, которая может использоваться в раскрытых способах и системах. Система 400 гидропереработки кипящего слоя включает в себя модернизированный реактор 430 кипящего слоя и горячий сепаратор 404 (или другой сепаратор, такой как дистилляционная колонна). Для создания модернизированного реактора 430 кипящего слоя прекурсор 402 катализатора первоначально предварительно смешивается с углеводородным разбавителем 404 в одном или более смесителях 406 для формирования смеси 409 прекурсора катализатора. Смесь 409 прекурсора катализатора добавляется к исходному сырью 408 и смешивается с исходным сырьем в одном или более смесителях 410 для формирования кондиционированного исходного сырья 411. Кондиционированное исходное сырье подается в усреднительную емкость 412 с помощью циркуляционного насоса 414 для того, чтобы вызвать дополнительное смешивание и диспергирование прекурсора катализатора в кондиционированном исходном сырье.

Кондиционированное исходное сырье из усреднительной емкости 412 сжимается с помощью одного или более насосов 416, проходит через подогреватель 418 и вводится в реактор 430 кипящего слоя вместе со сжатым газообразным водородом 420 через впускное отверстие 436, расположенное на или около дна реактора 430 кипящего слоя. Материал 426 тяжелой нефти в реакторе 430 кипящего слоя содержит диспергированные частицы металлосульфидного катализатора, схематично изображенные как частицы 424 катализатора.

Тяжелое нефтяное сырье 408 может содержать любое желаемое исходное ископаемое топливное сырье и/или его фракцию, включая, но не ограничиваясь этим, одно или более из тяжелой нефти, битума нефтеносных песков, донных остатков сырой нефти, кубовых остатков атмосферных колонн, кубовых остатков вакуумных колонн, каменноугольной смолы, превращенного в жидкость угля и других остаточных фракций. В некоторых вариантах осуществления тяжелое нефтяное сырье 408 может включать в себя значительную фракцию высококипящих углеводородов (то есть номинально кипящих при температуре 343°C (650°F) или выше, более конкретно номинально кипящих при температуре приблизительно 524°C (975°F)) или выше, и/или асфальтены. Асфальтены представляют собой сложные молекулы углеводорода, которые имеют относительно низкое отношение водорода к углероду, что является результатом значительного количества конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми боковыми цепями (см. фиг. 1). Листы, состоящие из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, удерживаются вместе с помощью гетероатомов, таких как сера или азот, и/или с помощью полиметиленовых мостиков, тиоэфирных связей, а также комплексов ванадия и никеля. Фракция асфальтена также содержит большее количество серы и азота, чем сырая нефть или оставшая часть вакуумного остатка, и она также содержит более высокие концентрации образующих углерод соединений (то есть тех, которые образуют прекурсоры кокса и осадок).

Реактор 430 кипящего слоя дополнительно включает в себя расширенную зону 442 катализатора,

содержащую гетерогенный катализатор 444. Нижняя не содержащая гетерогенного катализатора зона 448 располагается ниже расширенной зоны 442 катализатора, а верхняя не содержащая гетерогенного катализатора зона 450 располагается выше расширенной зоны 442 катализатора. Диспергированные частицы 424 металлосульфидного катализатора диспергируются в материале 426 внутри реактора 430 кипящего слоя, включая расширенную зону 442 катализатора и не содержащие гетерогенного катализатора зоны 448, 450, 452, будучи тем самым доступным для ускорения реакций модернизации внутри того, что составляет не содержащие гетерогенного катализатора зоны в реакторе кипящего слоя, перед его модернизацией для включения двойной каталитической системы.

Для ускорения реакций гидрокрекинга, а не простой гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работает при температуре в диапазоне от приблизительно 750°F (399°C) до приблизительно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 780°F (416°C) до приблизительно 830°F (443°C), при давлении в диапазоне от приблизительно 1000 фунт/кв.дюйм изб. (6,9 МПа) до приблизительно 3000 фунт/кв.дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 1500 фунт/кв.дюйм изб. (10,3 МПа) до приблизительно 2500 фунт/кв.дюйм изб. (17,2 МПа), и предпочтительно при объемной скорости (LHSV) в диапазоне от приблизительно 0,05 до приблизительно 0,45 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне от приблизительно 0,15 до приблизительно 0,35 ч<sup>-1</sup>. Разница между гидрокрекингом и гидроочисткой может быть выражена также в терминах конверсии остатка (причем гидрокрекинг приводит к существенной конверсии высококипящих углеводородов в низкокипящие, а гидроочистка нет). Системы гидропереработки, раскрытые в настоящем документе, могут приводить к конверсии остатка в диапазоне от приблизительно 40 до приблизительно 90%, предпочтительно в диапазоне от приблизительно 55 до приблизительно 80%. Предпочтительный диапазон конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различной сложности обработки для различного исходного сырья. Как правило, конверсия будет по меньшей мере приблизительно на 5%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно на 10% выше по сравнению с работой реактора кипящего слоя до модернизации путем использования двойной каталитической системы, как это раскрыто в настоящем документе.

Материал 426 в реакторе 430 кипящего слоя непрерывно рециркулирует из верхней не содержащей гетерогенного катализатора зоны 450 в нижнюю не содержащую гетерогенного катализатора зону 448 посредством рециркуляционного канала 452, соединенного с нагнетающим насосом 454. Наверху рециркуляционного канала 452 имеется воронкообразная рециркуляционная чаша 456, через которую материал 426 забирается из верхней не содержащей гетерогенного катализатора зоны 450. Рециркуляционный материал 426 смешивается со свежим кондиционированным исходным сырьем 411 и газообразным водородом 420.

Свежий гетерогенный катализатор 444 вводится в реактор 430 кипящего слоя через патрубок 458 ввода катализатора, а отработанный катализатор 444 извлекается через патрубок 460 извлечения катализатора. Принимая во внимание, что патрубок 460 извлечения катализатора не способен отличать полностью отработанный катализатор, частично использованный, но все еще активный катализатор и свежесодобавленный катализатор, присутствие диспергированных частиц металлосульфидного катализатора 424 обеспечивает дополнительную каталитическую активность внутри расширенной зоны 442 катализатора, рециркуляционного канала 452, а также нижней и верхней не содержащих гетерогенного катализатора зон 448, 450. Добавление водорода к углеводородам за пределами гетерогенного катализатора 444 минимизирует образование осадка и прекурсоров кокса, которые часто являются ответственными за дезактивацию гетерогенного катализатора.

Реактор 430 кипящего слоя дополнительно включает в себя выходное отверстие 438 в его верхней части, через которое извлекается преобразованный материал 440. Преобразованный материал 440 подается в горячий сепаратор или в дистилляционную колонну 404. Горячий сепаратор или дистилляционная колонна 404 отделяют одну или более летучих фракций 405, которые извлекаются из верхней части горячего сепаратора 404, от фракции 407 остатка, которая извлекается из нижней части горячего сепаратора или дистилляционной колонны 404. Фракция 407 остатка содержит остаточные частицы металлосульфидного катализатора, схематично изображенные как частицы 424" катализатора. При желании по меньшей мере часть фракции 407 остатка может быть возвращена обратно в реактор 430 кипящего слоя для того, чтобы сформировать часть исходного материала и обеспечить дополнительные частицы металлосульфидного катализатора. Альтернативно фракция 407 остатка может быть дополнительно обработана с использованием последующего технологического оборудования, такого как другой реактор кипящего слоя. В этом случае сепаратор 404 может быть межкаскадным сепаратором.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора кипящего слоя с более высокой интенсивностью и увеличенным объемом производства продуктов конверсии при использовании двойной каталитической системы приводит к скорости засорения оборудования, которая равна или меньше, чем скорость засорения при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

Например, скорость засорения оборудования при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте остановок теплооб-

менника для очистки, которая равна или меньше частоты остановок при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения оборудования при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте остановок атмосферной и/или вакуумной дистилляционной колонны для очистки, которая равна или меньше частоты остановок при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте замен или очистки фильтров и сеток, которая равна или меньше частоты замен или очистки при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к частоте переключения на запасные теплообменники, которая равна или меньше частоты переключения при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к пониженной скорости уменьшения температур поверхности в оборудовании, выбираемом из одного или более из теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к пониженной скорости увеличения температур металла печных труб по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

В дополнение к этому или альтернативно скорость засорения при работе модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к пониженной скорости увеличения расчетных факторов стойкости к засорению для теплообменников по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к скорости образования осадка, которая равна или меньше, чем скорость образования осадка при первоначальной работе реактора кипящего слоя. В некоторых вариантах осуществления скорость образования осадка может быть основана на измерении осадка в одном или более из (1) кубового продукта атмосферной колонны; (2) кубового продукта вакуумной колонны; (3) продукта из горячего сепаратора низкого давления или (4) продукта котельного топлива до или после добавления одного или более дистиллятных разбавителей.

В некоторых вариантах осуществления работа модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, может привести к концентрации осадка в продукте, которая равна или меньше, чем концентрация осадка при первоначальной работе реактора кипящего слоя. В некоторых вариантах осуществления концентрация осадка в продукте может быть основана на измерении осадка в одном или более из (1) продуктового погона атмосферного остатка и/или кубового продукта атмосферной колонны; (2) продуктового погона вакуумного остатка и/или кубового продукта вакуумной колонны; (3) материала, подаваемого в атмосферную колонну; (4) продукта из горячего сепаратора низкого давления или (5) продукта котельного топлива до или после добавления одного или более дистиллятных разбавителей.

#### V. Экспериментальные исследования и результаты.

Следующие тестовые исследования демонстрируют эффекты и преимущества модернизации реактора кипящего слоя для использования при гидропереработке тяжелой нефти двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора и диспергированных частиц металлосульфидного катализатора. Пилотная установка, использованная для этого теста, была спроектирована в соответствии с фиг. 5. Как схематично проиллюстрировано на фиг. 5, пилотная установка 500 с двумя реакторами 512, 512' кипящего слоя, соединенными последовательно, использовалась для определения различий между использованием только гетерогенного катализатора при обработке тяжелого нефтяного сырья и использованием двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора в комбинации с диспергированными частицами металлосульфидного катализатора (то есть диспергированными частицами катализатора из дисульфида молибдена).

Для следующих тестовых исследований в качестве углеводородного разбавителя использовался тяжелый вакуумный газойль. Смесь прекурсора была подготовлена путем смешивания некоторого количества прекурсора катализатора с некоторым количеством углеводородного разбавителя для формирования смеси прекурсора катализатора, а затем смешивания некоторого количества этой смеси прекурсора катализатора с некоторым количеством тяжелого нефтяного сырья для достижения целевой загрузки диспергированного катализатора в кондиционированном исходном сырье. В качестве конкретной иллюстрации для одного тестового исследования с целевой загрузкой 30 ч./млн диспергированного металлосульфидного катализатора в кондиционированном исходном сырье (где загрузка выражена на основе concentra-

ции металла), смесь прекурсора катализатора была подготовлена с концентрацией металла 3000 ч./млн.

Исходное сырье и рабочие условия для эксплуатационных испытаний более конкретно описываются ниже. Гетерогенный катализатор представлял собой коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторах с кипящим слоем. Следует отметить, что для сравнительного тестового исследования, в котором диспергированный металлосульфидный катализатор не использовался, углеводородный разбавитель (тяжелый вакуумный газойль) добавлялся к тяжелому нефтяному сырью в той же самой пропорции, что и при использовании разбавленной смеси прекурсора. Это гарантировало, что основная композиция была одной и той же для тестов, использующих двойную каталитическую систему, и тестов, использующих только гетерогенный катализатор (кипящий слой), что позволяло напрямую сравнивать результаты тестов.

Пилотная установка 500 более конкретно включала в себя смеситель 502 с высоким сдвиговым усилием для смешивания смеси прекурсора, состоящей из углеводородного разбавителя и прекурсора катализатора (например, 2-этилгексаноата молибдена), с тяжелым нефтяным сырьем (совокупно обозначенными как 501) для формирования кондиционированного исходного сырья. Надлежащее смешивание может быть достигнуто за счет предварительного смешивания прекурсора катализатора с углеводородным разбавителем для того, чтобы сформировать смесь прекурсора.

Кондиционированное исходное сырье рециркулирует из смесителя 502 и обратно с помощью насоса 504, аналогично усреднительной емкости и циркуляционному насосу. Высокоточный поршневой насос 506 выталкивает кондиционированное исходное сырье из рециркуляционного контура и сжимает его до реакторного давления. Газообразный водород 508 подается в сжатое исходное сырье, и полученная смесь пропускается через подогреватель 510 перед ее введением в первый реактор 512 кипящего слоя. Подогреватель 510 может заставить по меньшей мере часть прекурсора катализатора, находящегося внутри кондиционированного исходного сырья, разлагаться и на месте формировать активные частицы катализатора в исходном сырье.

Каждый реактор 512, 512' кипящего слоя может иметь номинальный внутренний объем приблизительно 3000 мл и включать в себя предохранительную проволочную сетку 514 для удержания гетерогенного катализатора внутри реактора. Каждый реактор также оборудуется рециркуляционной линией и рециркуляционным насосом 513, 513', который обеспечивает требуемую скорость потока в реакторе для расширения слоя гетерогенного катализатора. Объединенный объем обоих реакторов и их соответствующих рециркуляционных линий, все из которых поддерживаются при заданной реакторной температуре, может рассматриваться как объем термической реакции системы и может использоваться в качестве базиса для вычисления часовой объемной скорости жидкости (LHSV). Для этих примеров LHSV определяется как объем исходного сырья вакуумного остатка, подаваемого в реактор в час, деленный на объем термической реакции.

Высота осевшего катализатора в каждом реакторе схематично обозначена нижней пунктирной линией 516, а расширенный слой катализатора во время использования схематично обозначен верхней пунктирной линией 518. Рециркуляционный насос 513 используется для рециркуляции обрабатываемого материала от верха к низу реактора 512 для поддержания стабильного восходящего потока материала и расширения слоя катализатора.

Модернизированный материал из первого реактора 512 передается вместе с дополнительным водородом 520 во второй реактор 512' для дальнейшей гидропереработки. Второй рециркуляционный насос 513' используется для рециркуляции обрабатываемого материала от верха к низу второго реактора 512' для поддержания стабильного восходящего потока материала и расширения слоя катализатора.

Дополнительно модернизированный материал из второго реактора 512' вводится в горячий сепаратор 522 для отделения паров низкокипящего углеводородного продукта и газов 524 от жидкой фракции 526, состоящей из непрореагировавшей тяжелой нефти. Пары углеводородного продукта и газы 524 охлаждаются и проходят в холодный сепаратор 528, где они разделяются на поток газов 524', образующий газы 530, и конвертированные углеводородные продукты, которые извлекаются в качестве верхних продуктов 532 сепаратора. Жидкая фракция 526 из горячего сепаратора 522 извлекается в качестве нижних продуктов 534 сепаратора, которые могут использоваться для анализа.

Примеры 1-4.

Примеры 1-4 выполнялись в вышеупомянутой пилотной установке и проверяли способность модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, работать с существенно более высокой конверсией при той же скорости подачи питания (объема переработки) с одновременным сохранением или уменьшением образования осадка. Увеличенная конверсия включала в себя более высокую конверсию остатка, более высокую конверсию асфальтена C<sub>7</sub> и более высокую конверсию микроуглеродного остатка (MCR). Тяжелое нефтяное сырье, использованное в этом исследовании, представляло собой вакуумный остаток (VR) нефти Ugal. Как было описано выше, кондиционированное исходное сырье было подготовлено путем смешивания некоторого количества смеси прекурсора катализатора с некоторым количеством тяжелого нефтяного сырья для получения окончательного кондиционированного исходного сырья, которое содержало необходимое количество диспергированного катализатора. Исключением из этого были тесты, для которых диспергированный катализатор не исполь-

зовался, и в этом случае смесь прекурсора катализатора заменялась тяжелым вакуумным газойлем в той же самой пропорции. Кондиционированное исходное сырье подавалось в систему пилотной установки, изображенную на фиг. 5, которая работала с использованием заданных параметров. Соответствующие условия процесса и результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

№ примера	1	2	3	4
Исходное сырье	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural
Концентрация диспергированного катализатора	0	0	30	50
Температура реактора (°F)	789	801	801	801
Часовая объемная скорость жидкости, объем питания/объем реактора/час	0,24	0,24	0,25	0,25
Конверсия остатка, на основе 1000°F+, %	60,0%	67,7%	67,0%	65,9%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе кубовых остатков сепаратора	0,78%	1,22%	0,76%	0,54%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе питания	0,67%	0,98%	0,61%	0,45%
Конверсия асфальтена C <sub>7</sub> , %	40,6%	43,0%	46,9%	46,9%
Конверсия MCR, %	49,3%	51,9%	55,2%	54,8%

Примеры 1 и 2 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора кипящего слоя до его модернизации для использования двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Примеры 3 и 4 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора, что и в примерах 1 и 2, а также диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена. Концентрация диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена в исходном сырье измерялась как концентрация обеспечиваемого диспергированным катализатором металлического молибдена (Mo) в частях на миллион. Исходное сырье примеров 1 и 2 не включало в себя диспергированного катализатора (0 ч./млн Mo), исходное сырье примера 3 включало в себя диспергированный катализатор в концентрации 30 ч./млн Mo, и исходное сырье примера 4 включало в себя диспергированный катализатор с более высокой концентрацией, равной 50 ч./млн Mo.

Пример 1 представлял собой контрольный тест, в котором вакуумный остаток нефти Ural подвергался гидропереработке при температуре 789°F (421°C) и конверсии остатка 60,0%. В примере 2 температура была увеличена до 801°F (427°C), а конверсия остатка (на основе 1000°F<sup>+</sup>, %) была увеличена до 67,7%. Это привело к существенному увеличению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,78 до 1,22%, осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,67 до 0,98%, конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 40,6 до 43,0% и конверсии MCR с 49,3 до 51,9%. Это означает, что использованный отдельно гетерогенный катализатор в примерах 1 и 2 не мог выдержать увеличения температуры и конверсии без существенного увеличения образования осадка.

В примере 3, который использовал двойную каталитическую систему, включающую в себя диспергированный катализатор (обеспечивающий 30 ч./млн Mo), температура реактора была увеличена до 801°F (427°C), и конверсия остатка увеличилась до 67,0%. Скорость подачи питания была слегка увеличена с 0,24 до 0,25 (LHSV, об.питания/об.реактора/ч). Даже при более высокой температуре, конверсии остатка и скорости подачи питания наблюдалось небольшое уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,78 до 0,76% и более существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,67 до 0,61%. В дополнение к увеличенной конверсии остатка конверсия асфальтена C<sub>7</sub> увеличилась с 40,6 до 46,9%, а конверсия MCR увеличилась с 49,3 до 55,2%.

Двойная каталитическая система примера 3 также существенно превосходила гетерогенный катализатор, использованный отдельно в примере 2, включая дополнительное увеличение конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 43,0 до 46,9% и конверсии MCR с 51,9 до 55,2% при существенном уменьшении осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 1,22 до 0,76% и осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,98 до 0,61%.

В примере 4, который использовал двойную каталитическую систему, включающую в себя диспергированный катализатор (обеспечивающий 50 ч./млн Mo), температура реактора составляла 801°F (427°C), конверсия составляла 65,9%, и скорость подачи питания составляла 0,25 (LHSV, об.питания/об.реактора/ч). По сравнению с примером 1 наблюдалось существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,78 до 0,54% и существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,67 до 0,45%. В дополнение к этому

конверсия асфальтена  $C_7$  увеличилась с 40,6 до 46,9%, а конверсия MCR увеличилась с 49,3 до 54,8%. Это означает, что двойная каталитическая система примера 4 также существенно превосходила гетерогенный катализатор, использованный отдельно в примере 2, включая дополнительное увеличение конверсии асфальтена  $C_7$  с 43,0 до 46,9% и конверсии MCR с 51,9 до 54,8% при уменьшении осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 1,22 до 0,54% и осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,98 до 0,45%.

Примеры 3 и 4 ясно продемонстрировали способность двойной каталитической системы в модернизированном реакторе гидропереработки кипящего слоя обеспечивать увеличенную интенсивность работы реактора, включая увеличенные рабочую температуру, конверсию остатка, конверсию асфальтена  $C_7$  и конверсию MCR при той же самой скорости подачи питания (объеме переработки) и существенном уменьшении образования осадка по сравнению с реактором кипящего слоя, использующим только гетерогенный катализатор.

Примеры 5-8.

Примеры 5-8 выполнялись в вышеупомянутой пилотной установке и также проверяли способность модернизированного реактора кипящего слоя, использующего двойную каталитическую систему, работать с существенно более высокой конверсией при той же скорости подачи питания (объеме переработки) с одновременным сохранением или уменьшением образования осадка. Увеличенная конверсия включала в себя более высокую конверсию остатка, более высокую конверсию асфальтена  $C_7$  и более высокую конверсию микроуглеродного остатка (MCR). Тяжелое нефтяное сырье, использованное в этом исследовании, представляло собой вакуумный остаток (VR) нефти Arab Medium. Соответствующие условия процесса и результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

№ примера	5	6	7	8
Исходное сырье	Вакуумный остаток Arab Medium			
Концентрация диспергированного катализатора	0	0	30	50
Температура реактора (°F)	803	815	815	815
Часовая объемная скорость жидкости, объем питания/объем реактора/час	0,25	0,25	0,25	0,25
Конверсия остатка, на основе 1000°F+, %	73,2%	81,4%	79,9%	80,8%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе кубовых остатков сепаратора	1,40%	0,91%	0,68%	0,43%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе питания	1,05%	0,61%	0,49%	0,31%
Конверсия асфальтена $C_7$ , %	55,8%	65,9%	72,9%	76,0%
Конверсия MCR, %	47,2%	55,2%	57,7%	61,8%

Следует отметить, что данные по осадку для примеров 5 и 6 могут концептуально иметь неправильно направленную тенденцию для образования осадка (то есть более низкий осадок при более высокой конверсии остатка при использовании того же самого гетерогенный катализатора без диспергированного катализатора). Тем не менее результаты, сравнивающие примеры 6-8, продемонстрировали четкое улучшение при использовании двойной каталитической системы.

Примеры 5 и 6 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора кипящего слоя до его модернизации для использования двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Примеры 7 и 8 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора, что и в примерах 5 и 6, и диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена. Концентрация диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена в исходном сырье измерялась как концентрация обеспечиваемого диспергированным катализатором металлического молибдена (Mo) в частях на миллион. Исходное сырье примеров 5 и 6 не включало в себя диспергированного катализатора (0 ч./млн Mo), исходное сырье примера 7 включало в себя диспергированный катализатор в концентрации 30 ч./млн Mo, и исходное сырье примера 8 включало в себя диспергированный катализатор в концентрации 50 ч./млн Mo.

Пример 5 представлял собой контрольный тест, в котором вакуумный остаток нефти Arab Medium подвергался гидропереработке при температуре 803°F (428°C) и конверсии остатка 73,2%. В примере 6 температура была увеличена до 815°F (435°C), а конверсия остатка (на основе 1000°F+, %) была увеличена до 81,4%. Осадок продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) уменьшился с 1,40 до 0,91%, осадок продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) уменьшился с 1,05 до 0,61%, конверсия асфальтена  $C_7$  увеличилась с 55,8 до 65,9%, и конверсия MCR увеличилась с 47,2 до 55,2%. Для це-

лей сравнения эффекта двойной каталитической системы примеров 7 и 8 может быть использован любой пример 5 или 6. Однако самым прямым сравнением является сравнение с результатами примера 6, который выполнялся, по существу, с той же самой конверсией остатка, что и примеры 7 и 8.

В примере 7, который использовал диспергированные частицы катализатора (в концентрации 30 ч./млн Mo), реакторная температура увеличилась с 803°F (428°C) в примере 5 до 815°F (435°C), а конверсия остатка увеличилась с 73,2% в примере 5 до 79,9%. Скорость подачи питания поддерживалась на уровне 0,25 (LHSV, об.питания/об.реактора/ч). Даже при более высокой температуре, конверсии и скорости подачи питания наблюдалось уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 1,40 до 0,68% и уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 1,05 до 0,49%. В дополнение к увеличенной конверсии остатка конверсия асфальтена C<sub>7</sub> увеличилась с 55,8 до 72,9%, а конверсия MCR увеличилась с 47,2 до 57,7%.

Двойная каталитическая система примера 7 также существенно превосходила гетерогенный катализатор, использованный отдельно в примере 6, включая дополнительное увеличение конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 65,9 до 72,9% и конверсии MCR с 55,2 до 57,7% при существенном уменьшении осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,91 до 0,68% и осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,61 до 0,49%.

В примере 8, который использовал диспергированные частицы катализатора (в концентрации 50 ч./млн Mo), температура реактора составляла 815°F (435°C), конверсия составляла 80,8%, и скорость подачи питания составляла 0,25 (LHSV, об.питания/об.реактора/ч). По сравнению с примером 5 наблюдалось существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 1,40 до 0,43% и существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 1,05 до 0,31%. В дополнение к этому конверсия асфальтена C<sub>7</sub> увеличилась с 55,8 до 76,0%, а конверсия MCR увеличилась с 47,2 до 61,8%.

Двойная каталитическая система примера 8 также существенно превосходила гетерогенный катализатор, использованный отдельно в примере 6, включая дополнительное увеличение конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 65,9 до 76,0% и конверсии MCR с 55,2 до 61,8% при уменьшении осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,91 до 0,43% и осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,61 до 0,31%.

Примеры 7 и 8 ясно продемонстрировали способность двойной каталитической системы в модернизированном реакторе гидропереработки кипящего слоя обеспечивать увеличенную интенсивность работы реактора, включая увеличенную рабочую температуру, конверсию остатка, конверсию асфальтена C<sub>7</sub> и конверсию MCR при той же самой скорости подачи питания (объеме переработки) и существенном уменьшении образования осадка по сравнению с реактором кипящего слоя, использующим только гетерогенный катализатор.

Примеры 9-13.

Примеры 9-13 являются коммерческими результатами, показывающими способность модернизированного реактора кипящего слоя, который использовал двойную каталитическую систему, обеспечивать существенно более высокую конверсию при равной скорости подачи питания (объеме переработки) и сохранении или уменьшении образования осадка. Увеличенная конверсия включала в себя более высокую конверсию остатка, более высокую конверсию асфальтена C<sub>7</sub> и более высокую конверсию микроуглеродного остатка (MCR). Тяжелое нефтяное сырье, использованное в этом исследовании, представляло собой вакуумный остаток (VR) нефти Ural. Данные этого исследования показывают лишь относительные, а не абсолютные результаты с целью сохранения конфиденциальности заказчика. Соответствующие условия процесса и результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3

№ примера	9	10	11	12	13
Условие	Контроль (без диспергированного катализатора)	диспергированный катализатор +0°C	диспергированный катализатор +4°C	диспергированный катализатор +6°C	диспергированный катализатор +9°C
Длительность теста, дней	от 7 до 21	от 35 до 42	от 48 до 54	от 56 до 62	от 65 до 75
Исходное сырье	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural	Вакуумный остаток Ural
Концентрация диспергированного катализатора	0	32	32	32	32
Температура реактора (°F)	$T_{base}$	$T_{base}$	$T_{base} + 4^{\circ}C$	$T_{base} + 6^{\circ}C$	$T_{base} + 9^{\circ}C$
Часовая объемная скорость жидкости (LHSV), объем питания/объем реактора/час	$LHSV_{base}$	$LHSV_{base}$	$LHSV_{base}$	$LHSV_{base}$	$LHSV_{base}$
Конверсия остатка, на основе 1000°F+, % (абсолютная разность с контрольным)	$Conv_{base}$	$Conv_{base} - 1,3\%$	$Conv_{base} + 2,7\%$	$Conv_{base} + 6,3\%$	$Conv_{base} + 10,4\%$
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе кубовых остатков сепаратора (абсолютная разность с контрольным)	$Sed_{base}$	$Sed_{base} - 0,12 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,09 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,06 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,07 \text{ Мас.}\%$
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе питания (абсолютная разность с контрольным)	$Sed_{base}$	$Sed_{base} - 0,02 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,05 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,05 \text{ Мас.}\%$	$Sed_{base} - 0,07 \text{ Мас.}\%$
Конверсия асфальтена $C_7$ , % (абсолютная разность с контрольным)	$C_{7 \text{ base}}$	$C_{7 \text{ base}} + 18\%$	$C_{7 \text{ base}} + 25\%$	$C_{7 \text{ base}} + 25\%$	$C_{7 \text{ base}} + 18\%$
Конверсия MCR, % (абсолютная разность с контрольным)	$MCR_{base}$	$MCR_{base}$	$MCR_{base} + 2\%$	$MCR_{base} + 3\%$	$MCR_{base} + 4\%$

Пример 9 использовал гетерогенный катализатор в реакторе кипящего слоя до его модернизации для использования двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Примеры 10-13 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора, что и в примере 9, и диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена. Концентрация диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена в исходном сырье измерялась как концентрация обеспечиваемого диспергированным катализатором металлического молибдена (Mo) в частях на миллион. Исходное сырье примера 9 не включало в себя диспергированного катализатора (0 ч./млн Mo); исходное сырье примеров 10-13 включало в себя диспергированный катализатор (32 ч./млн Mo).

Пример 9 представлял собой контрольный тест, в котором вакуумный остаток нефти Ural подвергался гидропереработке при базовой температуре ( $T_{base}$ ), базовой скорости подачи питания ( $LHSV_{base}$ ), базовой конверсии остатка ( $Conv_{base}$ ), базовом образовании осадка ( $Sed_{base}$ ), базовой конверсии асфальтена  $C_7$  ( $C_{7base}$ ) и базовой конверсии MCR ( $MCR_{base}$ ).

В примере 10 температура ( $T_{base}$ ) и скорость подачи питания ( $LHSV_{base}$ ) были теми же самыми, что и в примере 9. Включение диспергированного катализатора привело к небольшому уменьшению конверсии остатка на 1,3% по сравнению с базовой конверсией остатка ( $Conv_{base} - 1,3\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) на 0,12% ( $Sed_{base} - 0,12\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) на 0,02% ( $Sed_{base} - 0,02\%$ ), увеличению конверсии асфальтена  $C_7$  на 18% ( $C_{7base} + 18\%$ ) и к отсутствию изменений в конверсии MCR ( $MCR_{base}$ ). Это означает, что за счет простой модернизации реактора кипящего слоя путем включения двойной каталитической системы (пример 10) вместо отдельно используемого гетерогенного катализатора (пример 9) конверсия асфальтена  $C_7$  была существенно увеличена, в то время как образование осадка уменьшилось. Даже при том, что конверсия остатка уменьшилась на небольшую величину, намного более важной статистикой является увеличение конверсии асфальтена  $C_7$ , поскольку он является главным компонентом, ответственным за образование кокса и засорение оборудования.

В примере 11 температура ( $T_{base}$ ) увеличилась на 4°C ( $T_{base} + 4^{\circ}C$ ) по сравнению с примером 9, а скорость подачи питания ( $LHSV_{base}$ ) осталась той же самой. Это привело к увеличению конверсии остатка на

2,7% ( $Conv_{base}+2,7\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) на 0,09% ( $Sed_{base}-0,09\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) на 0,05% ( $Sed_{base}-0,05\%$ ), увеличению конверсии асфальтена  $C_7$  на 25% ( $C_{7base}+25\%$ ) и к увеличению конверсии MCR на 2% ( $MCR_{base}+2\%$ ). Это означает, что модернизация реактора кипящего слоя путем включения двойной каталитической системы вместо отдельно используемого гетерогенного катализатора увеличила конверсию остатка, существенно увеличила конверсию асфальтена  $C_7$  и увеличила конверсию MCR с одновременным уменьшением образование осадка. В то время как конверсия остатка увеличилась лишь незначительно, гораздо более важной статистикой является существенно более высокое увеличение конверсии асфальтена  $C_7$ .

В примере 12 температура ( $T_{base}$ ) увеличилась на 6°C ( $T_{base}+6^\circ C$ ) по сравнению с примером 9, а скорость подачи питания ( $LHSV_{base}$ ) осталась той же самой. Это привело к существенному увеличению конверсии остатка на 6,3% ( $Conv_{base}+6,3\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) на 0,06% ( $Sed_{base}-0,06\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) на 0,05% ( $Sed_{base}-0,05\%$ ), увеличению конверсии асфальтена  $C_7$  на 25% ( $C_{7base}+25\%$ ) и к увеличению конверсии MCR на 3% ( $MCR_{base}+3\%$ ). Это означает, что модернизация реактора кипящего слоя путем включения двойной каталитической системы вместо отдельно используемого гетерогенного катализатора существенно увеличила конверсию остатка и конверсию асфальтена  $C_7$ , а также увеличила конверсию MCR с одновременным уменьшением образования осадка.

В примере 13 температура ( $T_{base}$ ) увеличилась на 9°C ( $T_{base}+9^\circ C$ ) по сравнению с примером 9, а скорость подачи питания ( $LHSV_{base}$ ) осталась той же самой. Это привело к существенному увеличению конверсии остатка на 10,4% ( $Conv_{base}+10,4\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) на 0,07% ( $Sed_{base}-0,07\%$ ), уменьшению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) на 0,07% ( $Sed_{base}-0,07\%$ ), увеличению конверсии асфальтена  $C_7$  на 18% ( $C_{7base}+18\%$ ) и к увеличению конверсии MCR на 4% ( $MCR_{base}+4\%$ ). Это означает, что модернизация реактора кипящего слоя путем включения двойной каталитической системы вместо отдельно используемого гетерогенного катализатора существенно увеличила конверсию остатка, конверсию асфальтена  $C_7$  и конверсию MCR с одновременным уменьшением образования осадка.

Примеры 10-13 ясно продемонстрировали способность двойной каталитической системы в модернизированном реакторе гидропереработки кипящего слоя обеспечивать увеличенную интенсивность работы реактора, включая увеличенную рабочую температуру, конверсию остатка, конверсию асфальтена  $C_7$  и конверсию MCR при той же самой скорости подачи питания (объеме переработки) и существенном уменьшении образования осадка по сравнению с реактором кипящего слоя, использующим только гетерогенный катализатор.

В дополнение к данным, показанным в табл. 3, фиг. 6 представляет собой график рассеяния и линейный график, графически представляющие уровни осадка по IP-375 в кубовых остатках вакуумной колонны (VTB) как функцию конверсии остатка в сравнении с базовыми уровнями при гидропереработке вакуумного остатка (VR) с использованием различных катализаторов в соответствии с примерами 9-13. Фиг. 9 показывает визуальное сравнение между количеством осадка в кубовых остатках вакуумной колонны (VTB), полученных с использованием обычного реактора кипящего слоя, с количеством такого же осадка при использовании модернизированного реактора кипящего слоя с двойной каталитической системой.

Примеры 14-16.

Примеры 14-16 выполнялись в вышеупомянутой пилотной установке и проверяли способность модернизированного реактора кипящего слоя, который использовал двойную каталитическую систему, функционировать при существенно более высокой скорости подачи питания (объеме переработки) с той же самой конверсией остатка, одновременно сохраняя или уменьшая образование осадка. Тяжелое нефтяное сырье, использованное в этом исследовании, представляло собой вакуумный остаток (VR) нефти Arab Medium. Соответствующие условия процесса и результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4

№ примера	14	15	16*
Исходное сырье	Вакуумный остаток Arab Medium	Вакуумный остаток Arab Medium	Вакуумный остаток Arab Medium
Концентрация диспергированного катализатора	0	0	30
Температура реактора (°F)	788	800	803
Часовая объемная скорость жидкости (LHSV), объем питания/объем реактора/час	0,24	0,33	0,3
Конверсия остатка, на основе 1000°F+, %	62%	62%	62%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе кубовых остатков сепаратора	0,37%	0,57%	0,10%
Осадок продукта по IP-375, мас.% по массе питания	0,30%	0,44%	0,08%
Конверсия асфальтена C <sub>7</sub> , %	58,0%	48,0%	59,5%
Конверсия MCR, %	58,5%	53,5%	57,0%

\* Примечание: условия в примере 16 экстраполировались из условий примера 15 на основе других тестовых условий во время того же самого пилотного прогона.

Примеры 14 и 15 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора кипящего слоя до его модернизации для использования двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Пример 16 использовал двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора, что и в примерах 14 и 15, и диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена. Концентрация диспергированных частиц катализатора из сульфида молибдена в исходном сырье измерялась как концентрация обеспечиваемого диспергированным катализатором металлического молибдена (Mo) в частях на миллион. Исходное сырье примеров 14 и 15 не включало в себя диспергированного катализатора (0 ч./млн Mo); исходное сырье примера 16 включало в себя диспергированный катализатор (30 ч./млн Mo).

Пример 14 представлял собой контрольный тест, в котором вакуумный остаток нефти Arab Medium подвергался гидропереработке при температуре 788°F (420°C) и конверсии остатка 62%. В примере 15 температура была увеличена до 800°F (427°C), конверсия остатка поддерживалась на уровне 62%, а скорость подачи питания (LHSV, об.питания/об.реактора/ч) была увеличена до 0,33. Это привело к существенному увеличению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,37 до 0,57%, увеличению осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,30 до 0,44%, существенному увеличению конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 58,0 до 48,0% и уменьшению конверсии MCR с 58,5 до 53,5%. Это означает, что использованный отдельно гетерогенный катализатор в примерах 14 и 15 не мог выдержать увеличения температуры и скорости подачи питания без существенного увеличения образования осадка.

В примере 16, который использовал диспергированные частицы катализатора (в концентрации 30 ч./млн, температура реактора была увеличена до 803°F (428°C), конверсия остатка поддерживалась на уровне 62%, а скорость подачи питания была увеличена с 0,24 до 0,3 (LHSV, об.питания/об.реактора/ч). Даже при более высокой температуре и скорости подачи питания при поддержании той же самой конверсии остатка было отмечено существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,37 до 0,10% и существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,30 до 0,08%. В дополнение к этому конверсия асфальтена C<sub>7</sub> увеличилась с 58,0 до 59,5%, а конверсия MCR уменьшилась с 58,5 до 57,0%.

Двойная каталитическая система примера 16 также существенно превосходила гетерогенный катализатор примера 15, включая существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе кубовых остатков сепаратора) с 0,57 до 0,10%, существенное уменьшение осадка продукта по IP-375 (мас.% по массе питания) с 0,44 до 0,08%, существенное увеличение конверсии асфальтена C<sub>7</sub> с 48,0 до 59,5% и увеличение конверсии MCR с 53,5 до 57,0%.

В дополнение к данным, показанным в табл. 3, фиг. 7 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию остатка как функцию температуры реактора при гидропереработке вакуумного остатка (VR) нефти Arab Medium с использованием различных концентраций диспергированного катализатора и рабочих условий в соответствии с примерами 14-16.

Фиг. 8 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие осадок по IP-375 в кубе колонны O-6 как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка нефти Arab Medium с использованием различных катализаторов в соответствии с примерами 14-16.

Фиг. 9 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию асфальтена как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка нефти Arab Me-

dium с использованием различных концентраций диспергированного катализатора и рабочих условий в соответствии с примерами 14-16.

Фиг. 10 показывает график рассеяния и линейный график, графически представляющие конверсию микроуглеродного остатка (MCR) как функцию конверсии остатка при гидропереработке вакуумного остатка нефти Arab Medium с использованием различных концентраций диспергированного катализатора и рабочих условий в соответствии с примерами 14-16.

Настоящее изобретение может быть воплощено в других конкретных формах без отступлений от его духа или существенных характеристик. Описанные варианты осуществления должны рассматриваться во всех отношениях только как иллюстративные, а не ограничивающие. Следовательно, область охвата настоящего изобретения обозначается прилагаемой формулой изобретения, а не предшествующим описанием. Все изменения, которые находятся внутри значения и диапазона эквивалентности формулы изобретения, охватываются настоящим изобретением.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя, которая включает в себя один или более реакторов кипящего слоя, для увеличения объема производства продуктов конверсии из тяжелой нефти без увеличения засорения оборудования, включающий

работу реактора кипящего слоя с использованием первого, гетерогенного катализатора, содержащего структуру носителя катализатора, на которую нанесены частицы металлосульфидного катализатора, для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включая начальную интенсивность работы реактора, в том числе первую температуру в интервале от 399 до 460°C, первую степень превращения тяжелой нефти, составляющую по меньшей мере около 40%, и первый объем переработки тяжелой нефти (который представляет собой количество исходного материала, которое вводится в реактор кипящего слоя за единицу времени), и начальный объем производства продуктов конверсии;

последующую модернизацию реактора кипящего слоя для его работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из первого, гетерогенного катализатора и из диспергированных частиц второго, металлосульфидного катализатора, которые сформированы *in situ* в тяжелой нефти из прекурсора катализатора и которые имеют размер менее 500 нм; и

работу модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при второй, более высокой интенсивности работы реактора, при втором, увеличенном объеме производства продуктов конверсии, и при скорости засорения оборудования, которая является равной или меньшей, чем при работе реактора кипящего слоя в начальных условиях;

где работа модернизированного реактора кипящего слоя при второй, более высокой интенсивности работы реактора, включает работу при второй, более высокой температуре, которая по меньшей мере на 2,5°C выше, чем указанная первая температура, и при по меньшей мере одном из следующих рабочих условий:

(i) работа при второй, более высокой степени превращения тяжелой нефти, которая по меньшей мере на 2,5% выше, чем указанная первая степень превращения тяжелой нефти; или

(ii) работа при втором, более высоком объеме переработки тяжелой нефти, который по меньшей мере на 2,5% выше, чем указанный первый объем переработки тяжелой нефти.

2. Способ по п.1, в котором тяжелая нефть содержит по меньшей мере одно вещество из сырой тяжелой нефти, битума нефтеносных песков, остатка от процессов нефтепереработки, такого как остатки от легкого крекинга, кубовых остатков атмосферных колонн, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), кубовых остатков вакуумных колонн, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), остатка из горячего сепаратора, битумного пека, остатка от экстракции растворителем или вакуумного остатка.

3. Способ по п.1 или 2, в котором модернизированный реактор кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы работает при втором, более высоком объеме переработки тяжелой нефти, и второй, более высокой температуре реактора кипящего слоя, при сохранении или увеличении первой степени превращения тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальной интенсивности работы реактора.

4. Способ по п.3, в котором более высокий объем переработки тяжелой нефти является по меньшей мере на 5, 10 или на 20% более высоким по сравнению с работой реактора кипящего слоя при первом объеме переработки тяжелой нефти.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором модернизированный реактор кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы работает при второй, более высокой степени превращения тяжелой нефти, и второй, более высокой температуре реактора кипящего слоя, при сохранении или увеличении первого объема переработки тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальной интенсивности работы реактора.

6. Способ по п.5, в котором вторая, более высокая степень превращения тяжелой нефти, является по меньшей мере на 5, 7,5, 10 или на 15% более высокой по сравнению с работой реактора кипящего слоя

при первой степени превращения тяжелой нефти.

7. Способ по любому из пп.3-6, в котором вторая, более высокая температура, является по меньшей мере на 5°C, или по меньшей мере на 7,5°C, или по меньшей мере на 10°C более высокой по сравнению с работой реактора кипящего слоя при первой температуре.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором модернизированный реактор кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы работает при второй, более высокой степени превращения, втором, более высоком объеме переработки тяжелой нефти, и второй, более высокой температуре реактора кипящего слоя, по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальной интенсивности работы реактора.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором работа модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при второй, более высокой интенсивности работы реактора, и увеличенном объеме производства продуктов конверсии приводит к скорости засорения оборудования, которая меньше скорости засорения при работе в начальных условиях.

10. Способ по п.9, в котором скорость засорения оборудования при работе модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы приводит по меньшей мере к одному из следующих последствий:

частота остановок теплообменника для очистки является меньшей, чем при работе в начальных условиях;

частота остановок атмосферной и/или вакуумной дистилляционной колонны для очистки является меньшей, чем при работе в начальных условиях;

частота замены или очистки фильтров и сеток является меньшей, чем при работе в начальных условиях;

частота переключений на запасные теплообменники является меньшей, чем при работе в начальных условиях;

снижается скорость уменьшения температур поверхности оборудования, выбираемого из одного или более из теплообменников, сепараторов или перегонных колонн, по сравнению с работой в начальных условиях;

снижается скорость повышения температур металла печных труб по сравнению с работой в начальных условиях или

снижается скорость увеличения расчетных факторов сопротивления засорению для теплообменников по сравнению с работой в начальных условиях.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором работа модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при второй, более высокой интенсивности работы реактора, и увеличенном объеме производства продуктов конверсии приводит к скорости образования осадка, которая равна или меньше скорости образования осадка при работе в начальных условиях.

12. Способ по п.11, в котором измерение скорости образования осадка основывается по меньшей мере на одном из следующего:

измерение осадка в кубовом продукте атмосферной колонны;

измерение осадка в кубовом продукте вакуумной колонны;

измерение осадка в продукте из горячего сепаратора низкого давления или

измерение осадка в продукте котельного топлива до или после добавления дистиллятных разбавителей.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором работа модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при второй, более высокой интенсивности работы реактора, и увеличенном объеме производства продуктов конверсии приводит к концентрации осадка в продукте, которая равна или меньше концентрации осадка в продукте при работе в начальных условиях.

14. Способ по п.13, в котором измерение концентрации осадка в продукте основывается по меньшей мере на одном из следующего:

измерение осадка в кубовом продукте атмосферной колонны;

измерение осадка в кубовом продукте вакуумной колонны;

измерение осадка в продукте из горячего сепаратора низкого давления;

измерение осадка в продукте котельного топлива до или после добавления одного или более дистиллятных разбавителей.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором диспергированные частицы металлосульфидного катализатора имеют размер меньше чем 250 нм, или меньше чем 100 нм, или меньше чем 50 нм, или меньше чем 25 нм, или меньше чем 10 нм, или меньше чем 5 нм.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором диспергированные частицы металлосульфидного катализатора формируются на месте (in situ) внутри тяжелой нефти из прекурсора катализатора посредством выполнения стадий смешивания прекурсора катализатора с углеводородным разбавителем с формированием разбавленной смеси прекурсора, смешивания этой разбавленной смеси прекурсора с тяжелой нефтью с формированием кондиционированной тяжелой нефти и нагревания кондиционированной тяжелой нефти с разложением прекурсора катализатора и формированием диспергированных частиц металло-

сульфидного катализатора на месте (in situ).

17. Способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя, которая включает в себя один или более реакторов кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии из тяжелой нефти без увеличения засорения оборудования, включающий

работу реактора кипящего слоя с использованием первого, гетерогенного катализатора, содержащего структуру носителя катализатора, на которую нанесены частицы металлосульфидного катализатора, для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включая начальную интенсивность работы реактора, в том числе включая начальный объем переработки (который представляет собой количество исходного материала, которое вводится в реактор кипящего слоя за единицу времени), начальную рабочую температуру в интервале от 399 до 460°C и начальный объем производства продуктов конверсии, а также начальную скорость засорения и/или образования осадка;

последующую модернизацию реактора кипящего слоя для его работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из первого, гетерогенного катализатора и из диспергированных частиц второго, металлосульфидного катализатора, которые имеют размер менее 1 мкм; и

работу модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при второй, более высокой интенсивности работы реактора, включающей более высокий объем переработки, который по меньшей мере на 5% выше, чем начальный объем переработки, более высокую рабочую температуру, которая по меньшей мере на 5°C выше, чем начальная рабочая температура, увеличенный объем производства продуктов конверсии по сравнению с начальным объемом производства продуктов конверсии, а также скорость засорения и/или образования осадка, равную или меньшую, чем при работе реактора кипящего слоя в начальных условиях.

18. Способ по п.17, в котором работа модернизированного реактора кипящего слоя осуществляется при дополнительном увеличении конверсии тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях.

19. Способ модернизации системы гидропереработки кипящего слоя, которая включает в себя один или более реакторов кипящего слоя для увеличения объема производства продуктов конверсии из тяжелой нефти без увеличения засорения оборудования, включающий

работу реактора кипящего слоя с использованием первого, гетерогенного катализатора, содержащего структуру носителя катализатора, на которую нанесены частицы металлосульфидного катализатора, для гидропереработки тяжелой нефти при начальных условиях, включая начальную интенсивность работы реактора, в том числе начальную конверсию тяжелой нефти и начальную рабочую температуру в интервале от 399 до 460°C, а также начальный объем производства продуктов конверсии и начальную скорость засорения и/или образования осадка;

последующую модернизацию реактора кипящего слоя для его работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из первого, гетерогенного катализатора и из диспергированных частиц второго, металлосульфидного катализатора, которые имеют размер менее 1 мкм; и

работу модернизированного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы для гидропереработки тяжелой нефти при второй, более высокой интенсивности работы реактора, включающей более высокую конверсию, которая по меньшей мере на 5% выше, чем начальная конверсия, и более высокую рабочую температуру, которая по меньшей мере на 5°C выше, чем начальная рабочая температура, увеличенный объем производства продуктов конверсии по сравнению с начальным объемом производства продуктов конверсии, а также скорость засорения и/или образования осадка, равную или меньшую, чем при работе реактора кипящего слоя в начальных условиях.

20. Способ по п.19, в котором работа модернизированного реактора кипящего слоя осуществляется при сохранении или увеличении объема переработки тяжелой нефти по сравнению с работой реактора кипящего слоя при начальных условиях.

21. Способ улучшенной гидропереработки тяжелой нефти с помощью системы гидропереработки кипящего слоя, которая включает в себя один или более реакторов кипящего слоя с увеличенным объемом производства продуктов конверсии из тяжелой нефти без увеличения засорения оборудования по сравнению с обычной системой кипящего слоя, включающий

обеспечение реактора кипящего слоя, предназначенного для использования первого, гетерогенного катализатора, содержащего структуру носителя катализатора, на которую нанесены частицы металлосульфидного катализатора, при гидропереработке тяжелой нефти, который при его эксплуатации в соответствии с его конструкцией способен к устойчивой работе при базовых условиях, включая базовую интенсивность работы реактора, в том числе базовую температуру в интервале от 399 до 460°C, базовую конверсию тяжелой нефти и базовый объем переработки тяжелой нефти, который представляет собой количество исходного материала, которое вводится в реактор кипящего слоя за единицу времени, и базовый объем производства продуктов конверсии;

улучшение гидропереработки тяжелой нефти реактором кипящего слоя путем введения в реактор двойной каталитической системы, состоящей из первого, гетерогенного катализатора и из диспергированных частиц второго, металлосульфидного катализатора, которые сформированы in situ в тяжелой

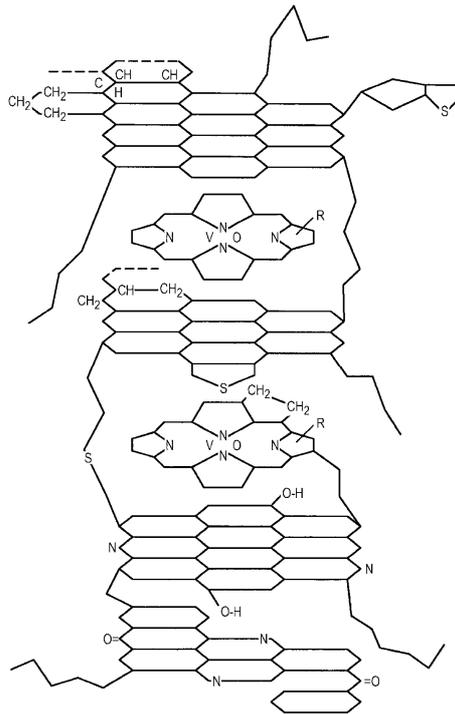
нефти из прекурсора катализатора и которые имеют размер менее 500 нм, вместе с тяжелой нефтью и водородом; и

эксплуатацию улучшенного реактора кипящего слоя с использованием двойной каталитической системы при более высокой интенсивности работы реактора и при увеличенном объеме производства продуктов конверсии по сравнению с устойчивой работой реактора при базовых условиях;

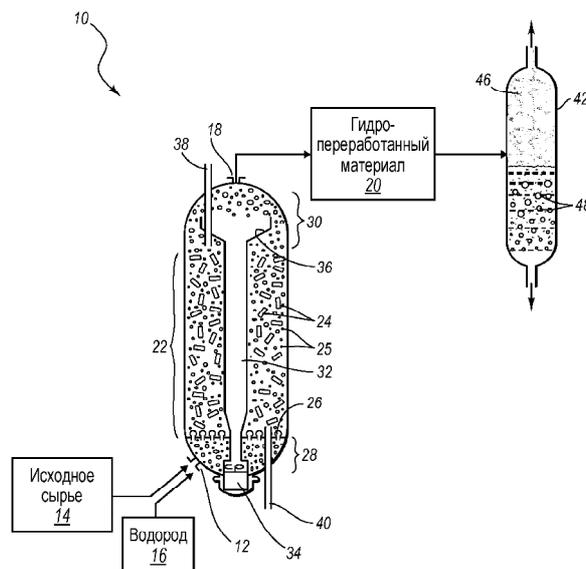
где эксплуатация улучшенного реактора кипящего слоя при более высокой, чем при базовых условиях, интенсивности работы реактора включает работу при температуре, которая по меньшей мере на 2,5°C выше, чем данная базовая температура, и при по меньшей мере одном из следующих рабочих условий:

(i) работа при объеме переработки тяжелой нефти, который по меньшей мере на 2,5% выше, чем базовый объем переработки тяжелой нефти; или

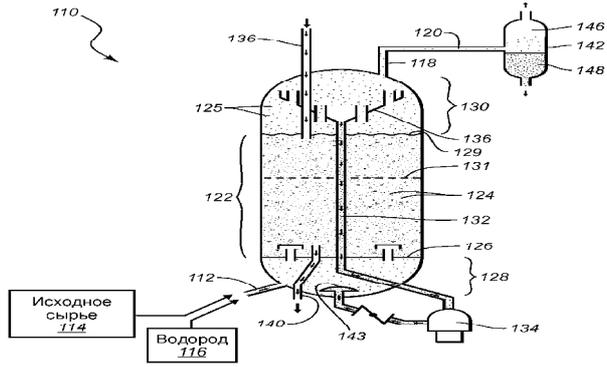
(ii) работа при конверсии тяжелой нефти, которая по меньшей мере на 2,5% выше, чем базовая конверсия.



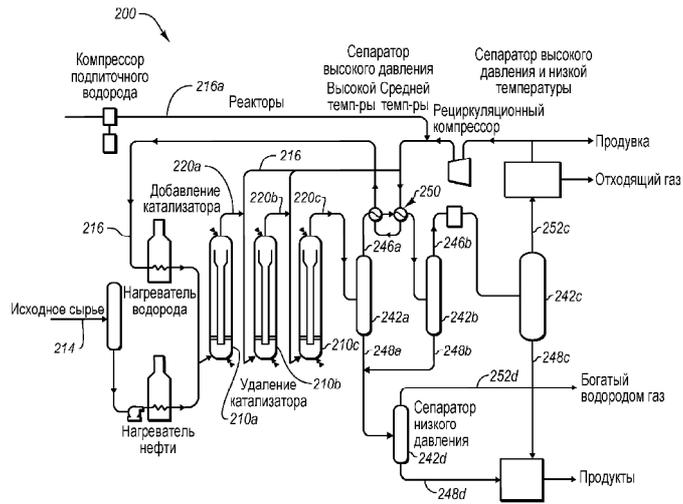
Фиг. 1



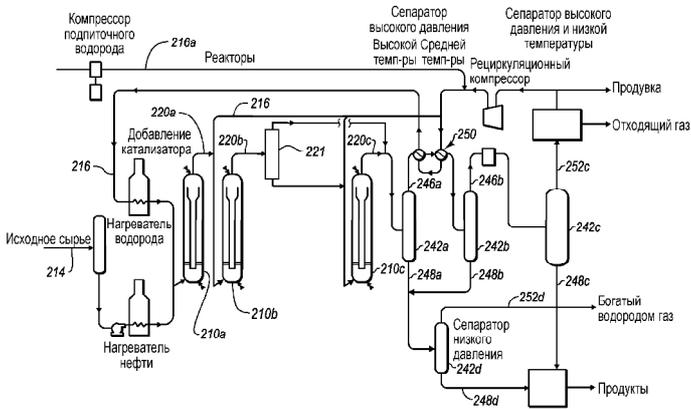
Фиг. 2А



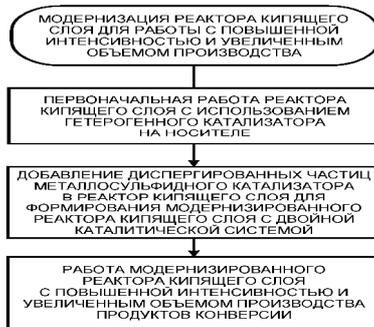
Фиг. 2В



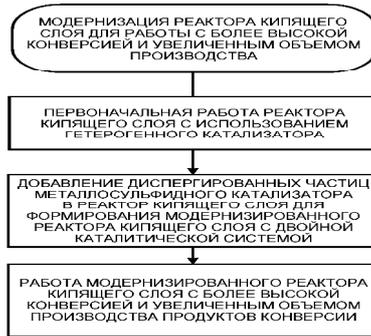
Фиг. 2С



Фиг. 2D



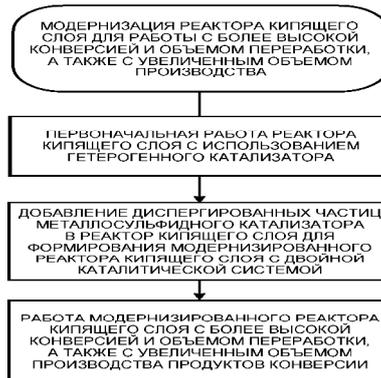
Фиг. 3А



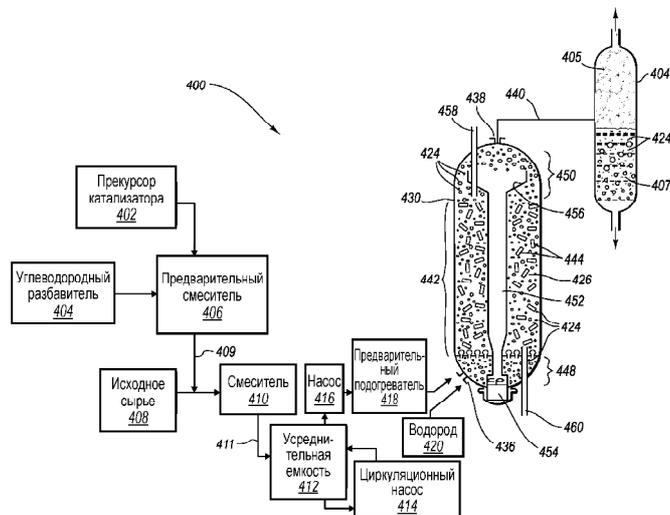
Фиг. 3В



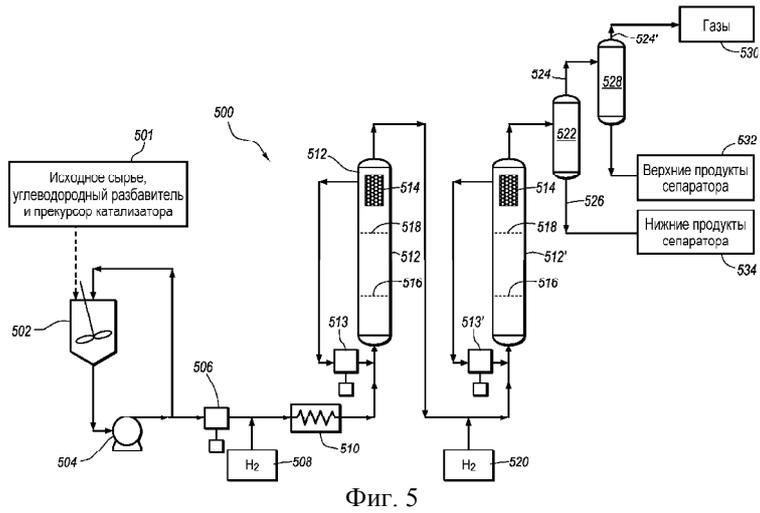
Фиг. 3С



Фиг. 3D

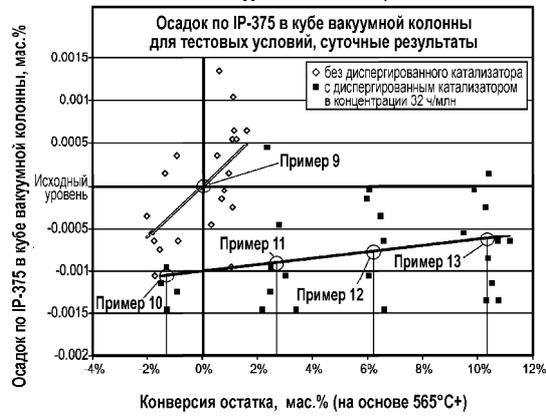


Фиг. 4



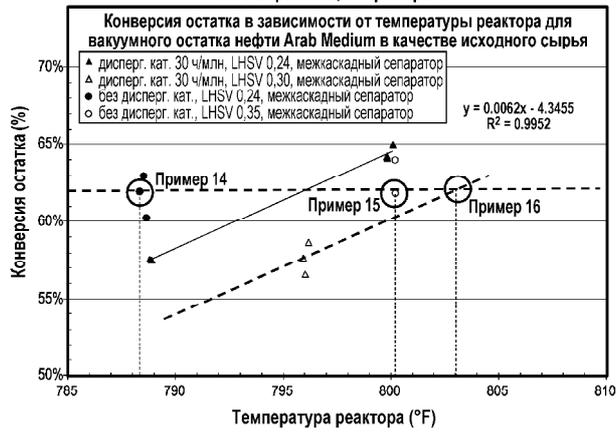
Фиг. 5

Увеличенная конверсия остатка, данные для вакуумного остатка нефти Ugal

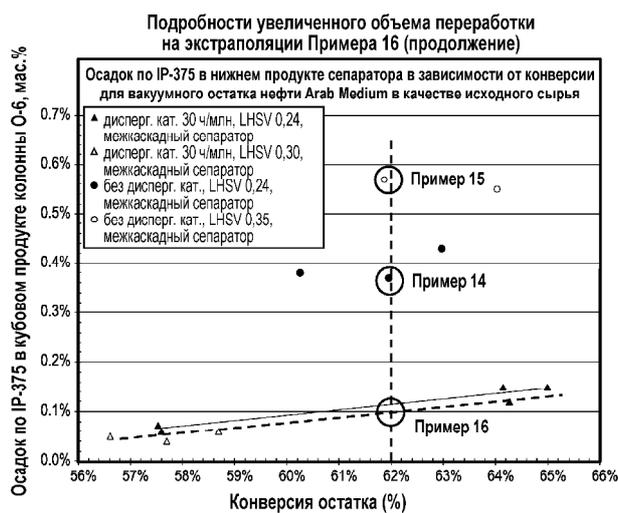


Фиг. 6

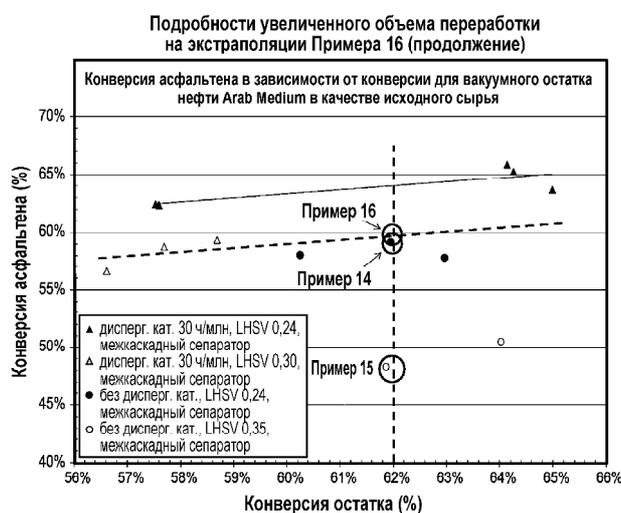
Подробности увеличенного объема переработки на экстраполяции Примера 16



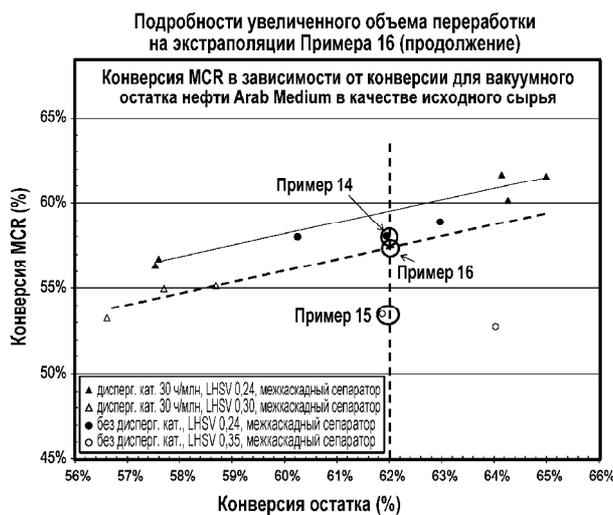
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10

