

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040322**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.05.19**

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

(21) Номер заявки  
**201892721**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.06.07**

---

(54) **ДВОЙНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ КИПЯЩЕГО СЛОЯ  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТА ВАКУУМНЫХ ОСТАТКОВ БОЛЕЕ ВЫСОКОГО  
КАЧЕСТВА**

---

(31) **62/347,304; 15/615,574**

(32) **2016.06.08; 2017.06.06**

(33) **US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/US2017/036324**

(87) **WO 2017/214256 2017.12.14**

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

(56) **US-A1-20130233765**

Rana et al., A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, 7 September 2006, full text, retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600295X> on 8 August 2017

**US-B1-6309537**

**US-A1-20120152805**

**US-A1-20130228494**

**US-A1-20140291203**

**US-A-5868923**

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

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

---

(57) Систему гидропереработки с кипящим слоем обогащают с помощью двойной каталитической системы, которая содержит гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, для повышения качества вакуумных остатков. Более высокое качество вакуумных остатков может обеспечиваться одним или более из пониженной вязкости, пониженной плотности (повышенной плотности в градусах API), пониженного содержания асфальтенов, пониженного содержания углеродистого остатка, пониженного содержания серы и пониженного содержания осадка. Вакуумные остатки более высокого качества могут быть получены при работе реактора с обогащенным кипящим слоем при такой же или более высокой жесткости, температуре, пропускной способности и/или конверсии. Аналогичным образом, вакуумные остатки такого же или более высокого качества могут быть получены при работе реактора с обогащенным кипящим слоем при более высокой жесткости, температуре, пропускной способности и/или конверсии.

---

**B1****040322****040322****B1**

### Уровень техники изобретения

1. Область техники, к которой относится изобретение.

Изобретение относится к системам и способам гидропереработки тяжелой нефти, таким как системы и способы гидропереработки с кипящим слоем, в которых используется двойная каталитическая система для получения обогащенных углеводородных продуктов, включающих продукт вакуумных остатков более высокого качества.

2. Соответствующая технология.

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

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

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

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

### Сущность изобретения

В настоящем документе описаны способы обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для конверсии углеводородных продуктов тяжелой нефти и образования продуктов вакуумных остатков более высокого качества. Также описаны способы и системы гидропереработки с обогащенным кипящим слоем для конвертированных углеводородных продуктов и образования продуктов вакуумных остатков более высокого качества. Описываемые способы и системы включают использование двойной каталитической системы, состоящей из твердого катализатора на носителе (т.е. гетерогенного) и хорошо диспергированных (например, гомогенных) частиц катализатора. Двойная каталитическая система может использоваться для обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем, в которой в иных случаях используется один единственный катализатор, состоящий из кипящего слоя твердого катализатора на носителе.

В некоторых вариантах осуществления способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для получения продуктов конверсии тяжелой нефти, включающих продукты вакуумных остатков более высокого качества, включает в себя: (1) работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки тяжелой нефти и образования конвертированных продуктов,

включающих продукт вакуумных остатков первоначального качества; (2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем с образованием конвертированных продуктов, включающих продукт вакуумных остатков более высокого качества по сравнению с получаемым при первоначальной работе реактора с кипящим слоем.

Качество продукта вакуумных остатков с определенной температурой кипения или диапазоном температур, как правило, зависит от вязкости, плотности, содержания асфальтенов, содержания углеродистого остатка, содержания серы и содержания осадка. Оно может также зависеть от содержания азота и содержания металлов. Способы и системы, описанные в настоящем документе, дают продукты вакуумных остатков, имеющие более высокое качество, определяемое по одному или более показателей: (a) пониженной вязкости, (b) пониженной плотности (повышенной плотности в градусах API), (c) пониженному содержанию асфальтенов, (d) пониженному содержанию углеродистого остатка, (e) пониженному содержанию серы, (f) пониженному содержанию азота, и (g) пониженному содержанию осадка. В некоторых или в большинстве случаев улучшается более одного из показателей качества, и во многих случаях могут быть улучшены большинство или все показатели качества, включая по меньшей мере пониженную вязкость, пониженное содержание асфальтенов, пониженное содержание углеродистого остатка, пониженное содержание серы и пониженное содержание осадка.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением вязкости (например, измеренной по Брукфильду при 300°F (149°C)) по меньшей мере на 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60% или 70% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания асфальтенов по меньшей мере на 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 20%, 25% или 30% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания микроуглеродистого остатка (например, измеряемого содержанием MCR) по меньшей мере на 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12,5%, 15% или 20% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания серы по меньшей мере на 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% или 35% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением плотности, которое может быть выражено как увеличение плотности в градусах API, по меньшей мере на 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,6; 2,0; 2,5 или 3,0, по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания осадка по меньшей мере на 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12,5%, 15% или 20% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

Как правило, продукты вакуумных остатков могут быть использованы для жидкого топлива, сольвентной деасфальтизации, коксования, топлива для электростанций и/или частичного окисления (например, газификации с образованием водорода). Из-за ограничений на количество загрязнителей, которые разрешены для жидкого топлива, повышение качества продуктов вакуумных остатков с использованием систем гидропереработки с двойной каталитической системой, описанное в настоящем документе, может уменьшить количество более дорогостоящих дистиллятных разбавителей, необходимых в других случаях для приведения вакуумных остатков в соответствие со спецификацией. Оно также может снизить нагрузку на весь процесс, когда дистиллятный разбавитель может быть использован в другом месте для более эффективной работы всей системы гидропереработки.

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

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

ра in situ в тяжелой нефти.

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

#### **Краткое описание чертежей**

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

на фиг. 1 изображена гипотетическая молекулярная структура асфальтена;

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

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

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

на фиг. 3А представлена блок-схема, иллюстрирующая пример способа обогащения реактора с кипящим слоем для получения продукта вакуумных остатков более высокого качества при работе реактора в аналогичных или более жестких условиях;

на фиг. 3В представлена блок-схема, иллюстрирующая пример способа обогащения реактора с кипящим слоем для получения продукта вакуумных остатков более высокого качества при работе реактора с аналогичной или более высокой пропускной способностью;

на фиг. 3С представлена блок-схема, иллюстрирующая пример способа обогащения реактора с кипящим слоем для получения продукта вакуумных остатков более высокого качества при работе реактора при аналогичной или более высокой конверсии;

на фиг. 3D представлена блок-схема, иллюстрирующая пример способа обогащения реактора с кипящим слоем для получения продукта вакуумных остатков такого же или более высокого качества при работе реактора в условиях с большей жесткостью, пропускной способностью и/или конверсией;

на фиг. 4 схематически проиллюстрирована приводимая в качестве примера система гидропереработки с кипящим слоем, использующая двойную каталитическую систему, включающую гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора;

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

на фиг. 6 показан линейный график, представляющий различия в вязкости по Брукфильду (измеренной при 300°F (149°C)) продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья (вакуумные остатки Urals) при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 1-6;

на фиг. 7 показан линейный график, представляющий различия в содержании серы продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Urals при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 1-6;

на фиг. 8 показан линейный график, представляющий различия в содержании C<sub>7</sub> асфальтенов продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Urals при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 1-6;

на фиг. 9 показан линейный график, представляющий различия в содержании углеродистого остатка (по MCR) продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Urals при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 1-6;

на фиг. 10 показан линейный график, представляющий различия в плотности в градусах API продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья (вакуумные остатки Arab Medium) при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 7-13;

на фиг. 11 показан линейный график, представляющий различия в содержании серы продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Agab Medium при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 7-13;

на фиг. 12 показан линейный график, представляющий различия в вязкости по Брукфильду (измеренной при 300°F (149°C)) продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 1000°F+ (538°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Agab Medium при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 7-13;

на фиг. 13 показан линейный график, представляющий различия в плотности в градусах API продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 975°F+ (524°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья (вакуумные остатки Athabasca) при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 14-19;

на фиг. 14 показан линейный график, представляющий различия в содержании серы продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 975°F+ (524°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Athabasca при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 14-19;

на фиг. 15 показан линейный график, представляющий различия в вязкости по Брукфильду (измеренной при 300°F (149°C)) продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 975°F+ (524°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Athabasca при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 16-19;

на фиг. 16 показан линейный график, представляющий различия в содержании нерастворимых в гептане соединений продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 975°F+ (524°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Athabasca при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 16-19; и

на фиг. 17 показан линейный график, представляющий различия в содержании углеродистого остатка (MCR) продуктов вакуумных остатков, имеющих температуру кипения 975°F+ (524°C+), полученных при гидропереработке тяжелого нефтяного сырья Athabasca при использовании различных концентраций диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и при различной конверсии кубовых остатков согласно примерам 16-19.

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

##### **I. Введение и определения.**

Настоящее изобретение относится к способам и системам, использующим двойную каталитическую систему в системе гидропереработки с кипящим слоем для получения конвертированных углеводородных продуктов из тяжелой нефти, а также продуктов вакуумных остатков более высокого качества. Способы и системы включают использование двойной каталитической системы, состоящей из твердого (т.е. гетерогенного) катализатора на носителе и хорошо диспергированных (например, гомогенных) частиц катализатора. Двойная каталитическая система может использоваться для обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем, в которой в иных случаях используется один единственный катализатор, состоящий из кипящего слоя твердого катализатора на носителе.

В качестве примера, способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем для получения продуктов конверсии тяжелой нефти, включающих продукты вакуумных остатков более высокого качества, включает в себя: (1) работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки тяжелой нефти и образования конвертированных продуктов, включающих продукт вакуумных остатков первоначального качества; (2) последующее обогащение реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем с образованием конвертированных продуктов, включающих продукт вакуумных остатков более высокого качества, чем при первоначальной работе реактора с кипящим слоем.

Термин "тяжелое нефтяное сырье" относится к тяжелой сырой нефти, битуму нефтеносных песков, отстою и остатку процессов переработки нефти (например, кубовым остаткам установки висбрекинга), и к любым другим материалам более низкого качества, которые содержат значительное количество высококипящих углеводородных фракций и/или которые включают значительное количество асфальтенов, которые могут дезактивировать гетерогенный катализатор и/или вызвать или привести к образованию предшествующих кокса и осадка. Примеры тяжелого нефтяного сырья включают без ограничения тяжелую нефть Lloydminster, битум Cold Lake, битум Athabasca, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, остаток (или "кубовые остатки"), остаточный пек, вакуумные остатки

(например, Urals VR, Arab Medium VR, Athabasca VR, Cold Lake VR, Maya VR и Chichimene VR), деасфальтизированные жидкости, полученные сольвентной деасфальтизацией, асфальтеновые жидкости, полученные в качестве побочного продукта деасфальтизации, и нелетучие жидкие фракции, которые остаются после направления сырой нефти, битума из битуминозных песков, сжиженного угля, нефтеносных сланцев или сырья каменноугольного дегтя на перегонку, горячую сепарацию, сольвентную экстракцию и тому подобное. В качестве дополнительного примера, кубовые остатки атмосферных колонн (АТВ) могут иметь номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), хотя понятно, что граница отделения фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 380°C (716°F). Кубовые остатки вакуумных колонн могут иметь температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), хотя понятно, что граница отделения фракции может различаться на разных нефтеперерабатывающих заводах и может достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Термины "асфальтен" и "асфальтены" относятся к веществам в тяжелом нефтяном сырье, которые обычно нерастворимы в парафиновых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан. Асфальтены могут включать прослойки конденсированных кольцевых соединений, удерживаемых вместе гетероатомами, такими как сера, азот, кислород и металлы. Асфальтены включают широкий ряд комплексных соединений, содержащих от 80 до 1200 атомов углерода, с преобладающими молекулярными массами, определяемыми методами растворения, в диапазоне от 1200 до 16900. Примерно 80-90% металлов в сырой нефти содержится в асфальтеновой фракции, что наряду с высокой концентрацией неметаллических гетероатомов делает асфальтеновые молекулы более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сырой нефти. Гипотетическая структура молекулы асфальтена, разработанная A.G. Bridge и сотрудниками в Chevron, представлена на фиг. 1. Как правило, асфальтены обычно определяются на основе результатов способов с нерастворимыми веществами, и может использоваться более одного определения асфальтенов. В частности, обычно используемое определение асфальтенов включает нерастворимые в гептане соединения минус нерастворимые в толуоле соединения (т.е. асфальтены растворимы в толуоле; осадки и остатки, нерастворимые в толуоле, не считаются асфальтенами). Асфальтены, определенные таким образом, могут называться "C<sub>7</sub> асфальтены". Однако, с равной степенью достоверности можно также использовать альтернативное определение, которое измеряется как нерастворимые в пентане соединения минус нерастворимые в толуоле соединения, и обычно называется "C<sub>5</sub> асфальтены". В примерах настоящего изобретения используется определение C<sub>7</sub> асфальтенов, но оно может быть легко заменено определением C<sub>5</sub> асфальтенов.

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

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

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

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

лельным потоком, но возможно и в противотоке с тяжелой нефтью).

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

Термин "реактор гидрокрекинга с газожидкостной суспензионной фазой" относится к реактору гидропереработки, который включает непрерывную жидкую фазу и газообразную дисперсную фазу, которая образует "суспензию" пузырьков газа в жидкой фазе. Жидкая фаза обычно содержит углеводородное сырье, которое может иметь низкую концентрацию диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, и газообразная фаза обычно содержит газообразный водород, сероводород и испарившиеся низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза может необязательно включать в себя водорододонорный растворитель. Термин "трехфазный суспензионный реактор гидрокрекинга, содержащий газ-жидкость-твердое вещество" используется, когда твердый катализатор применяется вместе с жидкостью и газом. Газ может включать водород, сероводород и испарившиеся низкокипящие углеводородные продукты. Термин "реактор с суспензионной фазой" в широком смысле относится к обоим типам реакторов (например, реакторам с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, реакторам с дисперсным катализатором с частицами микронного или более крупного размера, и реакторам, которые включают и то, и другое).

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

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

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

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

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

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

Термин "жесткость" обычно относится к количеству энергии, которая вводится в тяжелую нефть во время гидропереработки, и часто связан с рабочей температурой реактора гидропереработки (т.е. более высокая температура связана с большей жесткостью; более низкая температура связана с меньшей жесткостью) в сочетании с продолжительностью указанного воздействия температуры. Повышенная жесткость обычно увеличивает количество продуктов конверсии, образованных реактором гидропереработки,

включая как желательные продукты, так и нежелательные продукты конверсии. Желательные продукты конверсии включают углеводороды с пониженной молекулярной массой, температурой кипения и удельной плотностью, и могут включать такие конечные продукты как нефть, дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, воск, жидкое топливо и тому подобное. Другие желательные продукты конверсии включают более высококипящие углеводороды, которые могут быть дополнительно переработаны с использованием традиционных процессов очистки и/или перегонки. Нежелательные продукты конверсии включают кокс, осадок, металлы и другие твердые вещества, которые могут осаждаться на оборудовании для гидропереработки и вызывать загрязнение, например, внутренних компонентов реакторов, сепараторов, фильтров, труб, башен, теплообменников и гетерогенного катализатора. Нежелательные продукты конверсии также могут относиться к неконвертированным кубовым остаткам, которые остаются после перегонки, например, к кубовым остаткам атмосферной колонны ("АТВ") или кубовым остаткам вакуумной колонны ("ВТВ"). Сведение к минимуму нежелательных продуктов конверсии уменьшает загрязнение оборудования и остановки, необходимые для очистки оборудования. Тем не менее, может присутствовать желательное количество неконвертированных кубовых остатков для того, чтобы находящееся ниже по потоку сепарационное оборудование функционировало надлежащим образом и/или для обеспечения жидкой среды для транспортировки содержащегося кокса, осадка, металлов и других твердых веществ, которые в противном случае могут осаждаться и загрязнять оборудование, но которые могут быть удалены с оставшимися кубовыми остатками.

Неконвертированные остатки также могут быть полезными продуктами, такими как жидкое топливо и асфальт для строительства дорог. Когда остатки используются для жидкого топлива, качество топлива может быть измерено с помощью одного или более свойств, таких как вязкость, удельная плотность, содержание асфальтенов, содержание углерода, содержание серы и осадка, при этом более низкие значения каждого из них обычно соответствуют более высококачественному жидкому топливу. Например, вакуумные остатки, предназначенные для использования в качестве жидкого топлива, будут иметь более высокое качество, когда вязкость ниже (например, из-за того, что потребуется меньшее количество дистиллятного разбавителя (например, вакуумного газойля или рециклового масла) для потока и транспортировки). Аналогичным образом, снижение содержания серы вакуумных остатков потребует меньшего разбавления с использованием более дорогостоящих дистиллятных разбавителей для соответствия спецификациям по максимальному содержанию серы. Снижение содержания асфальтена, осадка и/или углерода может повысить стабильность жидкого топлива.

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

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

Термин "пропускная способность" относится к количеству сырьевого материала, которое вводится в реактор гидропереработки в зависимости от времени. Это также связано с общим количеством продук-

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

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

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

## II. Системы и реакторы гидропереработки с кипящим слоем.

На фиг. 2А-2D схематически представлены неограничивающие примеры систем и реакторов гидропереработки с кипящим слоем, используемых для гидропереработки углеводородного сырья, такого как тяжелая нефть, которые могут быть обогащены с использованием двойной каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Следует отметить, что пример систем и реакторов гидропереработки с кипящим слоем может включать промежуточную сепарацию, интегрированную гидроочистку и/или интегрированный гидрокрекинг.

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

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

Углеводороды и другие материалы в реакторе 10 с кипящим слоем непрерывно рециркулируют из верхней свободной зоны 30 гетерогенного катализатора в нижнюю свободную зону 28 гетерогенного катализатора посредством рециркуляционного канала 32, расположенного в центре реактора 10 с кипящим слоем и соединенного с эбуляционным насосом 34 в донной части реактора 10 с кипящим слоем. В верхней части рециркуляционного канала 32 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 36,

через которую сырье выводится из верхней свободной зоны 30 гетерогенного катализатора. Материал, увлекаемый вниз через рециркуляционный канал 32, входит в нижнюю свободную зону 28 катализатора и после этого проходит вверх через распределительную сетчатую плиту 26 и в зону 22 разуплотненного катализатора, где он смешивается со свежедобавленным сырьем 14 и газообразным водородом 16, поступающим в реактор 10 с кипящим слоем 10 через выпускное отверстие 12. Непрерывная циркуляция смешанных материалов вверх через реактор 10 с кипящим слоем эффективно сохраняет гетерогенный катализатор 24 в разуплотненном или псевдооживленном состоянии в зоне 22 разуплотненного катализатора, минимизирует эффект каналирования, регулирует скорости реакции и поддерживает теплоту, выделяемую в экзотермических реакциях гидрирования, на безопасном уровне.

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

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

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

Материалы непрерывно рециркулируют в реакторе 110 по рециркуляционному каналу 132, соединенному с эбуляционным насосом 134, расположенным снаружи реактора 110. Материалы увлекаются через воронкообразную рециркуляционную чашу 136 из верхней свободной зоны 130 катализатора. Рециркуляционная чаша 136 имеет спиралевидную форму, которая помогает отделять пузырьки 125 водорода от рециркулирующего материала 132, чтобы предотвратить кавитацию эбуляционного насоса 134.

Рециркулирующий материал 132 поступает в нижнюю свободную зону 128 катализатора, где он смешивается со свежим сырьем 116 и газообразным водородом 118, и смесь проходит через распределительную сетчатую плиту 126 в зону 122 разуплотненного катализатора. Свежий катализатор 124 вводится в зону 122 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 136 катализатора, и отработанный катализатор 124 отводится из зоны 122 разуплотненного катализатора через выпускную трубку 140 катализатора.

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

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

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

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

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

На фиг. 2D схематически проиллюстрирована система 200 гидропереработки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем, аналогичная системе, изображенной на фиг. 2C, но показывающая промежуточный сепаратор 221, расположенный между вторым и третьим реакторами 210b, 210c (хотя промежуточный сепаратор 221 может быть расположен и между первым и вторым реакторами 210a, 210b). Как проиллюстрировано, выходящий поток из реактора 210b второй ступени входит в промежуточный сепаратор 221, который может быть высокотемпературным сепаратором высокого давления. Жидкая фракция из сепаратора 221 объединяется с частью рециркулирующего водорода из линии 216 и затем поступает в реактор 210c третьей ступени. Паровая фракция из промежуточного сепаратора 221 обходит реактор 210c третьей ступени, смешивается с выходящим потоком из реактора 210c третьей ступени, и затем поступает в высокотемпературный сепаратор 242a высокого давления.

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

В предпочтительных вариантах осуществления системы гидропереработки сконфигурированы и эксплуатируются таким образом, чтобы стимулировать реакции гидрокрекинга, а не просто гидроочистку, которая является менее жесткой формой гидропереработки. Гидрокрекинг включает разрушение молекулярных связей углерод-углерод, например, снижение молекулярной массы более крупных молекул углеводородов и/или размыкание цикла ароматических соединений. Гидроочистка, с другой стороны, включает в себя, главным образом, гидрирование ненасыщенных углеводородов, с минимальным разрушением молекулярных связей углерод-углерод или без такового. Чтобы стимулировать гидрокрекинг, а не просто реакции гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работают при температуре в диапазоне от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C), предпочтительно работают при давлении в диапазоне от примерно 1000 фунт/кв. дюйм изб. (6,9 МПа) до примерно 3000 фунт/кв. дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от примерно 1500 фунт/кв. дюйм изб. (10,3 МПа) до примерно 2500 фунт/кв. дюйм изб. (17,2 МПа), и предпочтительно работают при объемной скорости (например, часовой объемной скорости жидкости, или LHSV, определяемой как отношение объема подачи к объему реактора в час) в диапазоне от примерно 0,05 ч<sup>-1</sup> до примерно 0,45 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне от примерно 0,15 ч<sup>-1</sup> до примерно 0,35 ч<sup>-1</sup>. Различие между гидрокрекингом и гидроочисткой также может быть выражено в показателях конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к значительной степени конверсии более высококипящих углеводородов в более низкокипящие углеводороды, тогда как гидроочистка - нет). Системы гидропереработки, описанные в настоящем документе, могут приводить к конверсии кубовых остатков в диапазоне от примерно 40% до примерно 90%,

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

### III. Обогащение реактора гидропереработки с кипящим слоем.

На фиг. 3А, 3В, 3С и 3D представлены блок-схемы, которые иллюстрируют приводимые в качестве примера способы обогащения реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы и получения продуктов вакуумных остатков более высокого качества (что определяется, например, с помощью одного или более показателей из пониженной вязкости, пониженной удельной плотности, пониженного содержания асфальтенов, пониженного содержания углерода, пониженного содержания серы и пониженного содержания осадка).

На фиг. 3А представлена блок-схема, которая иллюстрирует способ, включающий: (1) первоначальную работу реактора с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти с использованием гетерогенного катализатора при первоначальных условиях и образование вакуумных остатков первоначального качества; (2) добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с образованием обогащенного реактора с двойной каталитической системой, включающей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему, в аналогичных или более жестких условиях, и образование продукта вакуумных остатков более высокого качества, чем при работе в первоначальных условиях.

Согласно некоторым вариантам осуществления гетерогенный катализатор, используемый при первоначальной работе реактора с кипящим слоем в первоначальных условиях, представляет собой коммерчески доступный катализатор, который обычно используется в реакторах с кипящим слоем. Для достижения максимальной эффективности первоначальные условия реактора могут предпочтительно находиться на уровне жесткости, при котором образование осадка и загрязнение поддерживаются в допустимых пределах. Повышение жесткости условий реактора без обогащения реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы может, соответственно, привести к избыточному образованию осадка и нежелательному загрязнению оборудования, что в иных случаях потребует более частого отключения и очистки реактора гидропереработки и связанного оборудования, такого как трубы, башни, нагреватели, гетерогенный катализатор и/или сепарационное оборудование.

Для повышения качества вакуумного остатка, получаемого при работе реактора с кипящим слоем в аналогичных или более жестких условиях, реактор с кипящим слоем обогащают с использованием двойной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора. Продукты вакуумных остатков более высокого качества характеризуются по одному или более показателей из пониженной вязкости, пониженной удельной плотности, пониженного содержания асфальтенов, пониженного содержания углерода, пониженного содержания серы и пониженного содержания осадка.

На фиг. 3В представлена блок-схема, которая иллюстрирует способ, включающий: (1) первоначальную работу реактора с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти с использованием гетерогенного катализатора при первоначальных условиях и образование вакуумных остатков первоначального качества; (2) добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с образованием обогащенного реактора с двойной каталитической системой, включающей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему при аналогичной или более высокой пропускной способности, и образование продукта вакуумных остатков более высокого качества, чем при работе в первоначальных условиях.

На фиг. 3С представлена блок-схема, которая иллюстрирует способ, включающий: (1) первоначальную работу реактора с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти с использованием гетерогенного катализатора при первоначальных условиях и образование вакуумных остатков первоначального качества; (2) добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с образованием обогащенного реактора с двойной каталитической системой, включающей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора; и (3) работу реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему при аналогичной или более высокой конверсии, и образование продукта вакуумных остатков более высокого качества, чем при работе в первоначальных условиях.

На фиг. 3D представлена блок-схема, которая иллюстрирует способ, включающий: (1) первоначальную работу реактора с кипящим слоем для гидропереработки тяжелой нефти с использованием гетерогенного катализатора при первоначальных условиях и образование вакуумных остатков первоначального качества; (2) добавление диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с образованием обогащенного реактора с двойной каталитической системой, включающей гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора; и (3) ра-

боту реактора с обогащенным кипящим слоем, использующего двойную каталитическую систему при более высокой жесткости, пропускной способности и/или конверсии, и образование продукта вакуумных остатков аналогичного или более высокого качества, чем при работе в первоначальных условиях.

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

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

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

Пример предшественника катализатора включает без ограничения, молибден-2-этилгексаноат, октоат молибдена, нафтенат молибдена, нафтенат ванадия, октоат ванадия, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил ванадия и пентакарбонил железа. Другие предшественники катализатора включают соли молибдена, содержащие множество катионных атомов молибдена и множество карбоксилатных анионов из по меньшей мере 8 атомов углерода, и которые являются по меньшей мере одним из (а) ароматических, (б) алициклических или (с) разветвленных, ненасыщенных и алифатических. В качестве примера, каждый карбоксилатный анион может иметь от 8 до 17 атомов углерода или от 11 до 15 атомов углерода. Примеры карбоксилатных анионов, которые соответствуют по меньшей мере одной из вышеуказанных категорий, включают карбоксилатные анионы, полученные из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, герановой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты), и их сочетаний.

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

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

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

Поскольку в объеме изобретения находится прямое смешивание композиции предшественника катализатора с тяжелым нефтяным сырьем, в таких случаях должно быть уделено внимание смешиванию компонентов в течение времени, достаточного для тщательного смешивания композиции предшественника с сырьем до того, как будет иметь место значительное разложение композиции предшественника.

Например, в патенте США № 5578197, выданном Суг et al., описание которого включено посредством ссылки, описан способ, в котором 2-этилгексаноат молибдена смешивают с битумным остатком вакуумной колонны в течение 24 ч перед нагреванием полученной смеси в реакционной емкости с образованием соединения катализатора и осуществлением гидрокрекинга (см. столбец 10, строки 4-43). Хотя 24-часовое смешивание в экспериментальных условиях может быть полностью приемлемым, такое длительное время смешивания делает некоторые промышленные операции чрезмерно дорогостоящими. Для обеспечения тщательного смешивания предшественника катализатора в тяжелой нефти перед нагреванием с образованием активного катализатора осуществляют несколько этапов смешивания с различным смесительным оборудованием до нагревания кондиционированного сырья. Оно может включать один или более встраиваемый смеситель с малым усилием сдвига, за которым следует один или более смеситель с высоким усилием сдвига, за которым идет уравнивательный резервуар и насосно-циркуляционная система, а затем один или более многоступенчатый насос высокого давления, используемый для сжатия сырьевого потока перед введением его в реактор гидропереработки.

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

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

Отношение предшественника катализатора к углеводородному нефтяному разбавителю, используемое для получения разбавленной смеси предшественника, может находиться в диапазоне от примерно 1:500 до примерно 1:1, или в диапазоне от примерно 1:150 до примерно 1:2, или в диапазоне от примерно 1:100 до примерно 1:5 (например, 1:100, 1:50, 1:30 или 1:10).

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

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

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

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

Разбавленную смесь предшественника затем объединяют с тяжелым нефтяным сырьем и смешивают в течение достаточного времени и таким образом, чтобы диспергировать предшественник катализа-

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

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

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

Тяжелое нефтяное сырье и предшественник катализатора и/или разбавленную смесь предшественника преимущественно смешивают при температуре в диапазоне от примерно 25°C (77°F) до примерно 350°C (662°F), или в диапазоне от примерно 50°C (122°F) до примерно 300°C (572°F), или в диапазоне от примерно 75°C (167°F) до примерно 250°C (482°F) для получения кондиционированного сырья.

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

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

случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры.

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

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

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

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

В то время как высокополярная природа частиц металлсульфидного катализатора вызывает или позволяет им ассоциироваться с молекулами асфальтена, существует общая несовместимость между высокополярными соединениями катализатора и гидрофобной тяжелой нефтью, что делает необходимым вышеупомянутое глубокое или тщательное перемешивание композиции предшественника катализатора в тяжелой нефти перед разложением и образованием активных частиц катализатора. Поскольку соединения металлического катализатора являются высокополярными, они не могут эффективно диспергироваться в тяжелой нефти при непосредственном добавлении к ней. С практической точки зрения, образование более мелких активных частиц катализатора приводит к большему числу частиц катализатора, которые дают более равномерно распределенные центры катализатора по всему объему тяжелой нефти.

#### IV. Реактор с обогащенным кипящим слоем.

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

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

Тяжелое нефтяное сырье 408 может содержать любое желаемое сырье на основе ископаемого топлива и/или его фракцию, включая, без ограничения, одно или более из следующего: тяжелая сырая нефть, битум нефтеносных песков, отстой кубовых фракций сырой нефти, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, каменноугольный деготь, сжиженный уголь и другие фракции кубовых остатков. В некоторых вариантах осуществления тяжелое нефтяное сырье 408 может включать значительную долю высококипящих углеводородов (т.е. номинально с температурой на уровне

343°C (650°F) или выше, в частности номинально с температурой примерно 524°C (975°F) или выше) и/или асфальтенов. Асфальтены представляют собой сложные углеводородные молекулы, которые имеют относительно низкое отношение водорода к углероду, что является результатом значительного числа конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми боковыми цепями (см. фиг. 1). Прослойки, состоящие из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, удерживаются вместе гетероатомами, такими как сера или азот, и/или полиметиленовыми мостиками, простыми тиоэфирными связями и ванадиевыми и никелевыми комплексами. Асфальтеновая фракция также имеет более высокое содержание серы и азота, чем сырая нефть или остальные вакуумные кубовые остатки, и она также имеет более высокие концентрации углеводородобразующих соединений (т.е. соединений, которые образуют предшественники кокса и осадок).

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

Чтобы стимулировать гидрокрекинг, а не просто реакции гидроочистки, реактор (реакторы) гидропереработки предпочтительно работают при температуре в диапазоне от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в диапазоне от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C), предпочтительно работают при давлении в диапазоне от примерно 1000 фунт/кв. дюйм изб. (6,9 МПа) до примерно 3000 фунт/кв. дюйм изб. (20,7 МПа), более предпочтительно в диапазоне от примерно 1500 фунт/кв. дюйм изб. (10,3 МПа) до примерно 2500 фунт/кв. дюйм изб. (17,2 МПа), и предпочтительно работают при объемной скорости (LHSV) в диапазоне от примерно 0,05 ч<sup>-1</sup> до примерно 0,45 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно в диапазоне от примерно 0,15 ч<sup>-1</sup> до примерно 0,35 ч<sup>-1</sup>. Различие между гидрокрекингом и гидроочисткой также может быть выражено в показателях конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к значительной степени конверсии более высококипящих углеводородов в более низкокипящие углеводороды, тогда как гидроочистка - нет). Системы гидропереработки, описанные в настоящем документе, могут приводить к конверсии кубовых остатков в диапазоне от примерно 40% до примерно 90%, предпочтительно в диапазоне от примерно 55% до примерно 80%. Предпочтительный диапазон степени конверсии обычно зависит от типа исходного сырья из-за различий в сложности переработки между сырьем различного типа. Как правило, конверсия будет по меньшей мере примерно на 5% выше, предпочтительно, по меньшей мере, примерно на 10% выше по сравнению с работой реактора с кипящим слоем до его обогащения с использованием описанной здесь двойной каталитической системы.

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

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

Реактор 430 с кипящим слоем кроме того включает в себя выпускное отверстие 438 по месту или вблизи верхней части, через которое отводится конвертированный материал 440. Конвертированный материал 440 вводится в горячий сепаратор или перегонную колонну 404. Горячий сепаратор или перегонная колонна 404 отделяет одну или большее число летучих фракций 405, которые отводятся из верхней части горячего сепаратора 404, от фракции 407 кубовых остатков, которая отводится из донной части горячего сепаратора или перегонной колонны 404. Фракция 407 кубовых остатков содержит остаточные частицы металлсульфидного катализатора, схематически показанные как частицы 424 катализатора. При необходимости, по меньшей мере часть фракции 407 кубовых остатков может быть рециркулирована обратно в реактор 430 с кипящим слоем для того, чтобы образовать часть сырьевого материала и для

обеспечения дополнительных частиц металсульфидного катализатора. В качестве альтернативы, фракция 407 кубовых остатков может быть дополнительно переработана с использованием последующего технологического оборудования, например, другого реактора с кипящим слоем. В этом случае сепаратор 404 может быть промежуточным сепаратором.

В некоторых вариантах осуществления, работа реактора с обогащенным кипящим слоем при аналогичной или более высокой жесткости и/или пропускной способности, с одновременным получением продуктов вакуумных остатков более высокого качества может привести к скорости загрязнения оборудования, которая сходна или меньше, чем при первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем. В целом, повышение качества продуктов вакуумных остатков может снизить загрязнение оборудования за счет уменьшения одного или более из вязкости, содержания асфальтенов, содержания углерода, содержания осадка, содержания азота и содержания серы.

#### V. Вакуумные остатки более высокого качества.

Как описано в данном документе, обогащение системы гидропереработки с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы может значительно повысить качество вакуумных остатков, которые остаются после обогащения тяжелой нефти и извлечения более легких и более ценных фракций. Продукты вакуумных остатков более высокого качества характеризуются одним или более показателями из пониженной вязкости, пониженной удельной плотности (повышенной плотности в градусах API), пониженного содержания асфальтенов, пониженного содержания углерода, пониженного содержания серы и пониженного содержания осадка.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением вязкости (например, измеренной по Брукфильду при 300°F (149°C)) по меньшей мере на 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60% или 70% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания асфальтенов по меньшей мере на 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 20%, 25% или 30% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания микроуглеродистого остатка (например, измеряемого содержанием MCR) по меньшей мере на 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12,5%, 15% или 20% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания серы по меньшей мере на 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% или 35% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением плотности, которое может быть выражено как увеличение плотности в градусах API, по меньшей мере на 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,6; 2,0; 2,5 или 3,0, по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления продукт вакуумных остатков более высокого качества может быть охарактеризован уменьшением содержания осадка по меньшей мере на 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12,5%, 15% или 20% по сравнению с первоначальной работой реактора с кипящим слоем.

Как правило, продукты вакуумных остатков могут быть использованы для (1) жидкого топлива, (2) сольвентной деасфальтизации, (3) коксования, (4) топлива для электростанций и/или (5) частичного окисления (например, газификации с образованием водорода). Из-за ограничений на количество загрязнителей, которые разрешены в продуктах вакуумных остатков, повышение их качества с использованием систем гидропереработки с двойной каталитической системой, описанных в настоящем документе, может уменьшать количество более дорогостоящих дистиллятных разбавителей, необходимых в других случаях для приведения вакуумных остатков в соответствие со спецификацией. Это также может снизить нагрузку на весь процесс, когда дистиллятный разбавитель требуется в других местах для более эффективной работы всей системы гидропереработки.

Результаты для установок с кипящим слоем показали, что кубовые продукты (т.е. кубовые остатки вакуумной колонны, VTB, жидкое топливо) могут быть получены с более высоким качеством за счет использования двойной каталитической системы, при сохранении по меньшей мере такой же или даже более высокой скорости образования конвертированных продуктов по сравнению с работой без двойного катализатора.

В дополнение к этому, когда кипящий слой обогащают с использованием двойной каталитической системы, и скорость образования конвертированных продуктов существенно увеличивается по сравнению с первоначальными условиями, кубовый продукт может по меньшей мере сохранять равноценное качество, тогда как в иных случаях ожидается, что он будет иметь более низкое качество без использования двойной каталитической системы.

В определенной системе с кипящим слоем скорость образования конвертированных продуктов может быть ограничена минимальными требованиями к качеству продукта кубовых остатков вакуумной колонны. При прочих равных условиях, по мере увеличения скорости образования (обычно при некото-

ром сочетании повышенной температуры реактора, пропускной способности и конверсии кубовых остатков) качество кубового продукта понижается, и в какой-то момент оказывается ниже требований или спецификации, которые регулируют продажу или использование кубового продукта. Когда это происходит, рентабельность всего процесса работы нефтеперерабатывающего завода сильно страдает из-за потери стоимости от продаж кубового продукта. В результате, нефтеперерабатывающий завод будет регулировать работу своей системы с кипящим слоем, чтобы обеспечить получение кубового продукта приемлемого качества. Использование двойной каталитической системы может позволить оператору сохранять свою экономическую эффективность.

Благодаря двойной каталитической системе качество кубового продукта улучшается по сравнению с тем, что можно было бы ожидать в сопоставимых условиях без двойной каталитической системы. Это дает операторам кипящего слоя дополнительную гибкость в эксплуатации установки. Например, установка с кипящим слоем может работать таким образом, чтобы получить общее повышение качества кубового продукта. Это может обеспечить экономическое преимущество, заключающееся в том, что кубовый продукт можно будет продавать по более высокой цене за счет удовлетворения технических требований для более ценного использования материала. В качестве альтернативы, установка с кипящим слоем может быть переведена на более высокую скорость образования конвертированных продуктов, сохраняя при этом по меньшей мере равноценное качество кубовых продуктов. Это дает экономическое преимущество за счет увеличения продаж высокоценных конвертированных продуктов (нафты, дизельного топлива, вакуумного газойля) без негативного влияния на товарные качества кубового продукта.

Более высокая скорость образования конвертированных продуктов может быть достигнута за счет увеличения "жесткости реактора", которая представляет собой сочетание температуры реактора, пропускной способности и конверсии кубовых остатков, что определяет общую производительность реактора. Увеличение жесткости реактора и, следовательно, увеличение производительности, может быть достигнуто за счет различных сочетаний изменений условий, таких как (а) повышенная температура/конверсия при постоянной пропускной способности, (б) повышенная пропускная способность/температура при постоянной конверсии, и (с) повышенная пропускная способность, температура и конверсия.

Вязкость продуктов кубовых остатков вакуумной колонны часто измеряется в сантипуазах (сП). Величина изменения вязкости при использовании двойной каталитической, зависит от нескольких факторов, включая тип тяжелого нефтяного сырья и рабочие условия реактора с кипящим слоем. В условиях одинаковой скорости образования конвертированных продуктов было показано, что двойной катализатор понижает вязкость кубовых остатков вакуумной колонны на

- 40-50% для вакуумных остатков Urals;
- 30-50% для вакуумных остатков Arab Medium;
- 60-70% для вакуумных остатков Athabasca;
- 40-50% для атмосферных остатков Maya.

Плотность API продуктов VTB измеряется в градусах (°) API, которые связаны с удельной плотностью (SG) вещества по формуле:  $SG \text{ (при } 60^{\circ}\text{F (} 16^{\circ}\text{C))} = 141,5 / (\text{плотность API} + 131,5)$ . Продукты VTB имеют высокую плотность и низкую плотность в градусах API, при этом удельная плотность близка к нулю или даже ниже нуля. В условиях одинаковой скорости образования конвертированных продуктов было показано, что двойная каталитическая система повышает плотность в градусах API кубовых остатков вакуумной колонны на

- ~1° API для вакуумных остатков Arab Medium;
- до 10° API для вакуумных остатков Athabasca;
- ~0,2° API для атмосферных остатков Maya.

Содержание асфальтенов может быть измерено в массовых процентах и определено как разность между содержанием нерастворимых в гептане соединений и содержанием нерастворимых в толуоле соединений. Асфальтены, определенные таким образом, обычно называются "C<sub>7</sub> асфальтены". Альтернативное определение представляет разность между нерастворимыми в пентане соединениями и нерастворимыми в толуоле соединениями, обычно называемую "C<sub>5</sub> асфальтены". В следующих ниже примерах используется определение C<sub>7</sub> асфальтенов.

В условиях одинаковой скорости образования конвертированных продуктов было показано, что двойная каталитическая система понижает содержание асфальтенов продукта VTB на

- 15-20% (относительное значение) для вакуумных остатков Urals;
- по меньшей мере на 30-40% (относительное значение) для вакуумных остатков Arab Medium;
- ~50% (относительное значение) для вакуумных остатков Athabasca.

Содержание углеродистого остатка измеряли в массовых процентах с помощью метода определения микроуглеродистого остатка (MCR) или углеродистого остатка по Конрадсону (CCR). В условиях одинаковой скорости образования конвертированных продуктов было показано, что двойная каталитическая система понижает содержание MCR продукта VTB на

- 10-15% (относительное значение) для вакуумных остатков Urals;
- ~30% (относительное значение) для вакуумных остатков Athabasca.

Содержание серы измеряли в массовых процентах. В условиях одинаковой скорости образования

конвертированных продуктов было показано, что двойная каталитическая система понижает содержание серы продукта VTB на

- ~30% (относительное значение) для вакуумных остатков Urals;
- 25-30% (относительное значение) для вакуумных остатков Arab Medium;
- до 40% (относительное значение) для вакуумных остатков Athabasca.

#### VI. Экспериментальные исследования и результаты

Следующие экспериментальные исследования демонстрирует эффекты и преимущества обогащения реактора с кипящим слоем с использованием двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора и диспергированных частиц металлсульфидного катализатора, при гидропереработке тяжелой нефти. В частности, экспериментальные исследования демонстрируют улучшения качества продукта вакуумного остатка, которые могут быть достигнуты с использованием настоящего изобретения. Пилотная установка, использованная для данного испытания, разработана как показано на фиг. 5. Как схематически показано на фиг. 5, пилотная установка 500 с двумя реакторами 512, 512' с кипящим слоем, соединенными последовательно, использовалась для определения различия между использованием отдельно взятого гетерогенного катализатора при переработке тяжелого нефтяного сырья и двойной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора в сочетании с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора (т.е. диспергированными частицами молибдендисульфидного катализатора).

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

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

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

Кондиционированное сырье рециркулировали из смесительной емкости 502 и обратно с помощью насоса 504, аналогично использованию уравнительного резервуара и циркуляционного насоса. Высокоточный поршневой насос 506 прямого вытеснения всасывал кондиционированное сырье из контура рециркуляции и сжимал его до давления реактора. Газообразный водород 508 подавался в сжатое сырье, и полученная в результате смесь проходила через предварительный нагреватель 510 перед введением в первый реактор 512 с кипящим слоем. Предварительный нагреватель 510 может вызывать разложение по меньшей мере части предшественника катализатора в кондиционированном сырье и образование активных частиц катализатора *in situ* в сырье.

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

Высота осажденного слоя катализатора в каждом реакторе схематически показана нижней пунк-

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

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

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

Примеры 1-6.

Примеры 1-6 были осуществлены на указанной выше пилотной установке и тестировалась способность реактора с обогащенным кипящим слоем, в котором использовалась двойная каталитическая система, образовывать вакуумный остаток с более высоким качеством по сравнению с системой с кипящим слоем, работающей только с одним гетерогенным катализатором. В данной группе примеров тяжелым нефтяным сырьем были вакуумные остатки Urals (Urals VR) с номинальной границей отделения 1000°F (538°C). Как описано выше, кондиционированное сырье получали путем смешивания некоторого количества смеси предшественника катализатора с некоторым количеством тяжелого нефтяного сырья с получением конечного кондиционированного сырья, которое содержало требуемое количество диспергированного катализатора. Помимо этих испытаний были проведены испытания, в которых диспергированный катализатор не использовался, в этом случае тяжелый вакуумный газойль заменяли на смесь предшественника катализатора в таком же соотношении.

Кондиционированное сырье подавали в систему пилотной установки фиг. 5, которая работала с использованием определенных параметров. Параметры, используемые для каждого из примеров 1-6, и соответствующие результаты качества продукта вакуумного остатка приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рабочие параметры	Пример					
	1	2	3	4	5	6
Концентрация диспергированного катализатора (Mo, ч/млн)	0	0	30	30	50	50
Температура реактора, °F (°C)	789 (421)	801 (427)	789 (421)	801 (427)	789 (421)	801 (427)
LHSV, об. сырья/об. реактора/ч	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Конверсия кубовых остатков, принимаемая за основу 1000°F+ (538°C+), %	60%	68%	58%	67%	56%	66%
<b>Свойства фракции (1000°F+ (538°C+)) продукта вакуумных остатков</b>						
Вязкость по Брукфильду при 300°F (149°C), сП (мПа·с)	123	146	66	93	27	34
Содержание серы, % масс.	1,47	1,69	1,28	1,48	1,05	1,12
Содержание асфальтенов C <sub>7</sub> , % масс.	12,9	15,8	10,5	13,2	10,0	12,3
Содержание углеродистого остатка (по MCR), % масс.	27,3	31,8	23,5	28,0	23,2	26,3

В примерах 1 и 2 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора с кипящим слоем до его обогащения с применением двойной каталитической системы по изобретению. В примерах 3-6 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора примеров 1 и 2, а также диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Концентрацию диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора в сырье определяли как концентрацию в частях на миллион (ч/млн) по массе металлического молибдена (Mo), обеспечиваемого диспергированным катализатором. Сырье примеров 1 и 2 не содержало диспергированного катализатора (0 ч/млн Mo), сырье примеров 3 и 4 содержало диспергированный катализатор в концентрации 30 ч/млн Mo, и сырье примеров 5 и 6 содержало диспергированный катализатор в более высокой концентрации 50 ч/млн Mo.

Для каждого из примеров 1-6 работа пилотной установки продолжалась в течение 5 дней. Результаты работы в установившемся режиме и образцы продукта собирали в течение последних 3 дней каждого примера испытания. Для определения качества продукта вакуумных остатков образцы кубового продукта сепаратора собирали во время части испытания, соответствующей работе в установившемся режиме, и

подвергали лабораторной перегонке с использованием метода ASTM D-1160 для получения образца продукта вакуумных остатков. Для примеров 1-6 продукт вакуумных остатков получали, исходя из номинальной границы отделения 1000°F (538°C).

Пример 1 представлял собой базовое испытание, в котором Urals VR подвергали гидропереработке при температуре 789°F (421°C) и объемной скорости 0,24 ч<sup>-1</sup>, что давало конверсию кубовых остатков (исходя из 1000°F+) 60%. В примере 2 температура была 801°F (427°C), что давало конверсию кубовых остатков 68%. Примеры 3 и 4 выполнялись при таких же параметрах, что и примеры 1 и 2, за исключением того, что теперь использовалась двойная каталитическая система настоящего изобретения с концентрацией диспергированного катализатора 30 ч/млн Мо. Аналогичным образом, в примерах 5 и 6 использовалась такое же сочетание параметров, но при более высокой концентрации диспергированного катализатора - 50 ч/млн Мо.

Двойная каталитическая система примеров 3-6 привела к значительному улучшению качества продукта вакуумных остатков по сравнению с базовыми испытаниями примеров 1 и 2. Это графически проиллюстрировано на фиг. 6, на которой представлен график вязкости по Брукфильду (измеренной при 300°F (149°C)) продукта вакуумных остатков для примеров 1-6. Для облегчения сравнения результаты представлены как функция конверсии кубовых остатков, что позволяет сравнивать результаты при одинаковой конверсии. Во всем диапазоне конверсии кубовых остатков, протестированном в примерах 1-6, наблюдается значительное улучшение (снижение) вязкости продукта при использовании двойной каталитической системы.

На фиг. 7 показаны результаты по содержанию серы продукта вакуумных остатков. Опять же, содержание серы значительно понижается за счет использования двойной каталитической системы.

Содержание асфальтенов продукта вакуумных остатков также может быть снижено за счет использования двойной каталитической системы, как показано на фиг. 8. Содержание асфальтенов определяется на основе C<sub>7</sub> асфальтенов, которое вычисляется как разность между содержанием нерастворимых в гептане соединений и содержанием нерастворимых в толуоле соединений. В данном случае результат несколько отличается от полученного для вязкости и содержания серы, в том смысле, что большая часть улучшения достигается за счет использования 30 ч/млн дисперсного катализатора.

Аналогичное поведение наблюдается для содержания углеродистого остатка, измеренного методом определения микроуглеродистого остатка (MCR). Эти результаты представлены на фиг. 9 и показывают значительное снижение при использовании 30 ч/млн диспергированного катализатора.

Примеры 7-13.

Примеры 7-13 проводили с использованием такого же оборудования и методов, как и в примерах 1-6, за исключением того, что тяжелое нефтяное сырье представляло собой сырьевую смесь нефтепереработки, основанную главным образом на вакуумных остатках Arab Medium (Arab Medium VR) с номинальной границей отделения 1000°F (538°C). Способы получения кондиционированного тяжелого нефтяного сырья были такими же, как описано для примеров 1-6.

Кондиционированное сырье подавали в систему пилотной установки фиг. 5, которая работала с использованием определенных параметров. Параметры, используемые для каждого из примеров 7-13, и соответствующие результаты качества продукта вакуумного остатка приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рабочие параметры	Пример						
	7	8	9	10	11	12	13
Концентрация диспергированного катализатора (Мо, ч/млн)	0	0	30	30	50	50	50
Температура реактора, °F (°C)	815 (435)	803 (428)	815 (435)	803 (428)	815 (435)	814 (434)	802 (428)
LHSV, об. сырья/об. реактора/ч	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Конверсия кубовых остатков, принимая за основу 1000°F+ (538°C+), %	81%	73%	80%	71%	79%	81%	72%
<b>Свойства фракции (1000°F+ (538°C+)) продукта вакуумных остатков</b>							
Плотность в градусах API (°)	-4,1	-0,2	-1,4	0,7	-1,6	-2,7	0,6
Вязкость по Брукфильду при 300°F (149°C), сП (мПа·с)	572	297	199	177	203	201	127
Содержание серы, % масс.	3,13	3,25	2,52	2,87	2,46	2,35	2,47

В примерах 7 и 8 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора с кипящим слоем до его обогащения с применением двойной каталитической системы по изобретению. В примерах 9-13 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из того же самого гетерогенного катализатора примеров 7 и 8, а также диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Концентрацию диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора в сырье определяли как концентрацию в частях на миллион (ч/млн) по массе металлического молибдена (Мо), обеспечиваемого диспергированным катализатором. Сырье примеров 7 и 8 не содержало диспергированного катализатора (О ч/млн Мо), сырье примеров 9 и 10 содержало диспергированный катализатор в концентрации 30 ч/млн

Mo, и сырье примеров 11-13 содержало диспергированный катализатор в более высокой концентрации 50 ч/млн Mo.

Аналогично примерам 1-6, работа пилотной установки для примеров 7-13 продолжалась в течение 5 дней, при этом результаты работы в установившемся режиме и образцы продукта собирали в течение последних 3 дней каждого примера испытания. Для определения качества продукта вакуумных остатков образцы кубового продукта сепаратора собирали во время части испытания, соответствующей работе в установившемся режиме, и подвергали лабораторной перегонке с использованием метода ASTM D-1160 для получения образца продукта вакуумных остатков. Для примеров 7-13 продукт вакуумных остатков получали, исходя из номинальной границы отделения 1000°F (538°C).

Примеры 7 и 8 представляли собой базовые испытания, в которых сырье на основе Arab Medium VR подвергали гидропереработке при температурах 815°F (435°C) и 803°F (428°C), соответственно, и объемной скорости примерно 0,25 ч<sup>-1</sup>, что приводило к конверсии кубовых остатков (исходя из 1000°F+ (538°C+)) 81% и 73%, соответственно. Примеры 9 и 10 выполнялись при той же температуре и объемной скорости, а также аналогичной конверсии кубовых остатков, что и в примерах 7 и 8, соответственно, за исключением того, что использовалась двойная каталитическая система настоящего изобретения с концентрацией диспергированного катализатора 30 ч/млн Mo. В примерах 11 и 12 использовались те же параметры, что и в примере 7, и пример 13 был аналогичным примеру 8, но с более высокой концентрацией диспергированного катализатора - 50 ч/млн Mo.

Двойная каталитическая система примеров 9-13 приводила к значительному улучшению качества продукта вакуумных остатков по сравнению с базовыми испытаниями примеров 7 и 8 для сырья на основе Arab Medium. Это графически проиллюстрировано на фиг. 10, на которой показана плотность в градусах API фракции (1000°F+ (538°C+)) продукта вакуумных остатков. Несмотря на то, что имеется относительно небольшое различие между значениями плотности в градусах API в нижней части диапазона конверсии кубовых остатков, наблюдается значительное увеличение плотности в градусах API (т.е. снижение плотности или удельной плотности) для продукта вакуумных остатков при высокой конверсии кубовых остатков, когда используется двойная каталитическая система (примеры 9, 11, и 12).

На фиг. 11 показаны результаты по содержанию серы фракции вакуумных остатков для примеров 7-13. Содержание серы понижалось за счет использования двойной каталитической системы, при этом понижение достигалось во всем диапазоне испытаний конверсии кубовых остатков.

На фиг. 12 показаны результаты для вязкости по Брукфильду (измеренной при 300°F (149°C)) фракции продукта вакуумных остатков. Наблюдается значительное понижение вязкости при использовании двойной каталитической системы, причем улучшение особенно заметно при более высокой конверсии кубовых остатков. В данном случае значительное улучшение достигалось при 30 ч/млн диспергированного катализатора.

Примеры 14-19.

Примеры 14-19 проводили с использованием такого же оборудования и методов, как и в примерах 1-6, за исключением того, что тяжелым нефтяным сырьем были вакуумные остатки Athabasca (Athabasca VR) с номинальной границей отделения 975°F (524°C). Способы получения кондиционированного тяжелого нефтяного сырья были такими же, как описано для примеров 1-6.

Кондиционированное сырье подавали в систему пилотной установки фиг. 5, которая работала с использованием определенных параметров. Параметры, используемые для каждого из примеров 14-19, и соответствующие результаты качества продукта вакуумного остатка приведены в табл. 5.

Таблица 5

Рабочие параметры	Пример					
	14	15	16	17	18	19
Концентрация диспергированного катализатора (Mo, ч/млн)	0	0	0	50	50	50
Температура реактора, °F (°C)	798 (426)	814 (434)	824 (440)	799 (426)	814 (434)	824 (440)
LHSV, об. сырья/об. реактора/ч	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Конверсия кубовых остатков, принимая за основу 1000°F+ (538°C+), %	72%	80%	87%	74%	81%	86%
Свойства фракции (1000°F+ (538°C+)) продукта вакуумных остатков						
Плотность в градусах API (°)	6,5	-2,8	-7,2	6,6	3,4	0,1
Содержание серы, % масс.	1,68	2,07	2,51	1,60	1,62	1,81
Вязкость по Брукфильду при 300°F (149°C), сП (мПа·с)	н.д.	н.д.	3020	250	693	910
Содержание нерастворимых в гептане соединений, % масс.	н.д.	н.д.	29,5	8,1	12,0	16,2
Содержание углеродистого остатка (по MCR), % масс.	н.д.	н.д.	42,7	22,1	24,2	32,2

В примерах 14-16 использовали гетерогенный катализатор для моделирования реактора с кипящим слоем до его обогащения с применением двойной каталитической системы по изобретению. В примерах

17-19 использовали двойную каталитическую систему, состоящую из такого же гетерогенного катализатора примеров 14-16 и диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора. Концентрацию диспергированных частиц молибденсульфидного катализатора в сырье определяли как концентрацию в частях на миллион (ч/млн) по массе металлического молибдена (Mo), обеспечиваемого диспергированным катализатором. Сырье примеров 14-16 не содержало диспергированного катализатора (0 ч/млн Mo), и сырье примеров 17-19 содержало диспергированный катализатор в более высокой концентрации 50 ч/млн Mo.

Примеры 14 и 17 выполняли в течение 6 дней, при этом данные работы в установившемся режиме и образцы собирали в течение последних 3 дней испытания. Остальные испытания осуществляли в течение более коротких периодов времени. Примеры 15 и 18 выполняли в течение примерно 3 дней, при этом результаты работы и образцы собирали в течение последних 2 дней. Примеры 17 и 19 выполняли в течение только примерно 2 дней, при этом результаты и образцы собирали только в последний день.

Как и в предыдущих примерах, качество продукта вакуумных остатков из каждого испытания определяли путем отбора образцов кубового продукта сепаратора во время части испытания, соответствующей работе в установившемся режиме, и подвергали их лабораторной перегонке с использованием метода ASTM D-1160 для получения образца продукта вакуумных остатков. Для примеров 14-19 продукт вакуумных остатков получали, исходя из номинальной границы отделения 975°F (524°C).

Примеры 14-16 представляли собой базовые испытания, в которых сырье Athabasca VR подвергали гидропереработке при температурах 798°F (425,5°C), 814°F (434°C) и 824°F (440°C), соответственно, и объемной скорости 0,28 ч<sup>-1</sup>, что приводило к конверсии кубовых остатков (исходя из 975°F+ (524°C+)) 72%, 80% и 87%, соответственно. Примеры 17-19 выполнялись при той же температуре и объемной скорости, а также при аналогичной конверсии кубовых остатков, как и в примерах 14-16, соответственно, за исключением того, что использовалась двойная каталитическая система настоящего изобретения с концентрацией диспергированного катализатора 50 ч/млн Mo.

Двойная каталитическая система примеров 17-19 приводила к значительному улучшению качества продукта вакуумных остатков по сравнению с базовыми испытаниями примеров 14-16 для сырья Athabasca VR.

На фиг. 13 показаны результаты для плотности в градусах API фракции 975°F+ (524°C+) продукта вакуумных остатков. Плотность в градусах API продукта повышалась (т.е. плотность или удельная плотность продукта уменьшалась) значительно за счет использования двойной каталитической системы, при этом более высокая степень улучшения наблюдалось при более высокой конверсии кубовых остатков.

Аналогичным образом, на фиг. 14 показаны результаты по содержанию серы продукта вакуумных остатков. Опять же, наблюдалось значительное улучшение (т.е. понижение содержания серы) при использовании двойной каталитической системы, при этом величина улучшения возрастала с повышением конверсии кубовых остатков.

На фиг. 15 показаны результаты для вязкости по Брукфильду фракции вакуумных остатков, измеренные при 266°F (130°C). Данные по вязкости отсутствуют для примеров 14 и 15, поэтому на данной фигуре представлены только примеры 16-19. Данные показали существенное улучшение вязкости продукта при использовании двойной каталитической системы.

На фиг. 16 показаны результаты для содержания нерастворимых в гептане (НГ) соединений фракции вакуумных остатков. Содержание нерастворимых в гептане соединений аналогично содержанию C<sub>7</sub> асфальтенов. Как и с данными по вязкости, результаты НГ отсутствуют для примеров 14 и 15. Результаты для примеров 16-19 показали значительное снижение содержания НГ при использовании двойной каталитической системы.

На фиг. 17 представлены результаты по содержанию углеродистого остатка фракции продукта вакуумных остатков, измеренные методом определения микроуглеродистого остатка (MCR). Опять же, данные для примеров 14 и 15 отсутствуют, но результаты для примеров 16-19 показали значительное снижение содержания MCR при использовании двойной каталитической системы.

Примеры 20-21.

В примерах 20 и 21 приводится дополнительное сравнение и иллюстрация преимуществ, связанных с повышением качества вакуумного остатка в отношении содержания серы и количества дистиллятного разбавителя, необходимых для приведения типичного вакуумного остатка в соответствие со спецификациями на жидкое топливо. Пример 20 основан на фактических результатах при эксплуатации традиционной системы гидропереработки с кипящим слоем, использующей гетерогенный катализатор для получения продукта кубовых остатков вакуумной колонны (VTB) из вакуумных остатков (VR) Urals. Пример 21 основан на фактических результатах при эксплуатации системы гидропереработки с обогащенным кипящим слоем, использующей двойную каталитическую систему, включающую гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора для получения продукта кубовых остатков вакуумной колонны (VTB) более высокого качества из сырья Urals VR. Сравнительные результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Условия и результаты	Пример	
	20	21
Тип сырья	Urals	Urals
Конверсия кубовых остатков, %	58	66
VTB, т/ч	105	85
Сера VTB, % масс.	1,65	1,10
Сера дистиллятного разбавителя, % масс.	0,1	0,1
Дистиллятный разбавитель, необходимый для жидкого топлива с 1% серы, т/ч	75	9

Из данных примеров 20 и 21 можно видеть, что использование двойной каталитической системы изобретения может снижать количество дистиллятного разбавителя, необходимого для приведения VTB в соответствие с нормативами на содержание серы в жидком топливе. В данном случае, снижение количества дистиллятного разбавителя составляло 88%. Поскольку дистиллятные разбавители по определению являются фракциями более высокого качества, их розничная стоимость превышает стоимость VTB. Уменьшение количества дистиллятного разбавителя, необходимого для приведения жидкого топлива в соответствие со спецификацией, может представлять значительную экономию затрат. Это также снижает нагрузку на весь процесс, когда дистиллятный разбавитель требуется в других случаях для более эффективной работы всей системы гидропереработки.

Примеры 20 и 21 подчеркивают значимость/преимущество повышенной конверсии кубовых остатков между двумя примерами. Поскольку пример 21 имеет как более высокую конверсию кубовых остатков, так и кубовый продукт более высокого качества, существует двойная выгода для необходимого количества дистиллятного разбавителя. Часть сокращения дистиллятного разбавителя получается из-за общего сокращения количества продукта VTB (из-за более высокой конверсии кубовых остатков), и часть получается из-за более высокого качества полученного VTB. В обоих случаях количество дистиллятного разбавителя, необходимое для разбавления продукта VTB, уменьшается.

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

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обогащения системы гидропереработки с кипящим слоем, которая содержит один или более реакторов с кипящим слоем для повышения качества кубового продукта, включающий

первоначальную работу реактора с кипящим слоем, использующего гетерогенный катализатор, для гидропереработки тяжелой нефти при первоначальной скорости образования конвертированных продуктов, и разделение конвертированных продуктов путем перегонки на одну или несколько летучих фракций и первоначальный кубовый продукт, где одна или несколько летучих фракций получены при первоначальной скорости образования и первоначальный кубовый продукт получен при первоначальной скорости образования, и он имеет первоначальное качество;

последующее модифицирование реактора с кипящим слоем для работы с использованием двойной каталитической системы, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора размером менее 1 мкм и гетерогенного катализатора; и

работу модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем, с использованием двойной каталитической системы, для гидропереработки тяжелой нефти при скорости образования конвертированных продуктов, по меньшей мере, на таком же уровне, как и первоначальная скорость, и разделение конвертированных продуктов путем перегонки на одну или несколько летучих фракций и модифицированный кубовый продукт, где одна или несколько летучих фракций получены при первоначальной скорости образования,

где модифицированный кубовый продукт имеет более высокое качество, чем первоначальное качество первоначального кубового продукта, и модифицированный кубовый продукт характеризуется вязкостью, которая уменьшена по меньшей мере на 10% по сравнению с первоначальной вязкостью первоначального кубового продукта первоначального качества, и модифицированный кубовый продукт характеризуется по меньшей мере одним из следующего:

плотностью в градусах API, которая повышена по сравнению с первоначальной плотностью в градусах API в первоначальном кубовом продукте первоначального качества;

содержанием асфальтенов, которое снижено по сравнению с первоначальным содержанием асфальтенов в первоначальном кубовом продукте первоначального качества;

содержанием углеродистого остатка, которое снижено по сравнению с первоначальным содержанием углеродистого остатка в первоначальном кубовом продукте первоначального качества;

содержанием серы, которое снижено по сравнению с первоначальным содержанием серы в первоначальном кубовом продукте первоначального качества; и

содержанием осадка, которое снижено по сравнению с первоначальным содержанием осадка в первоначальном кубовом продукте первоначального качества.

2. Способ по п.1, в котором тяжелая нефть содержит по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, битума нефтеносных песков, остатков процессов нефтепереработки, кубовых остатков установки висбрекинга, кубовых остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), кубовых остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), кубовых остатков горячего сепаратора, остаточного пека, продуктов сольвентной деасфальтизации или вакуумных остатков.

3. Способ по п.1 или 2, в котором процесс перегонки представляет собой вакуумную перегонку и кубовый продукт представляет собой продукт кубовых остатков в колонне вакуумной перегонки (продукт остатков вакуумной перегонки).

4. Способ по п.1 или 2, в котором процесс перегонки представляет собой атмосферную перегонку и кубовый продукт представляет собой продукт кубовых остатков в колонне атмосферной перегонки (продукт остатков атмосферной перегонки).

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет вязкость, которая снижена по меньшей мере на 25% или по меньшей мере на 40% по сравнению с первоначальной вязкостью первоначального кубового продукта первоначального качества.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет плотность в градусах API, которая повышена по меньшей мере на 10% по отношению первоначальной плотности в градусах API первоначального кубового продукта первоначального качества, таким образом, что плотность в градусах API повышена по меньшей мере на 0,5° API или по меньшей мере на 1° API по сравнению с первоначальной плотностью в градусах API первоначального кубового продукта первоначального качества.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет содержание асфальтенов, которое снижено по меньшей мере на 10% по отношению первоначального содержания асфальтенов в первоначальном кубовом продукте первоначального качества, таким образом, что содержание асфальтенов снижено по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% по сравнению с первоначальным содержанием асфальтенов в первоначальном кубовом продукте первоначального качества.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет содержание углеродистого остатка, которое снижено по меньшей мере на 5% по отношению первоначального содержания углеродистого остатка в первоначальном кубовом продукте первоначального качества, таким образом, что содержание углеродистого остатка снижено по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20%, по сравнению с первоначальным содержанием углеродистого остатка в первоначальном кубовом продукте первоначального качества.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет содержание серы, которое снижено по меньшей мере на 10% по отношению первоначального содержания серы первоначального кубового продукта первоначального качества, таким образом, что содержание серы в модифицированном кубовом продукте снижено по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 30% по сравнению с первоначальным содержанием серы в первоначальном кубовом продукте первоначального качества.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором модифицированный кубовый продукт, полученный с помощью модифицированного реактора с обогащенным кипящим слоем и отделенный от одной или нескольких летучих фракций, имеет содержание осадка, которое снижено по меньшей мере на 5% по отношению первоначального содержания осадка первоначального кубового продукта первоначального качества, таким образом, что содержание осадка снижено по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% по сравнению с первоначальным содержанием осадка в первоначальном кубовом продукте первоначального качества.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора имеют размер менее 500 нм, или менее 100 нм, или менее 25 нм, или менее 10 нм, и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора образуются *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора путем смешивания предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, смешивания разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти, и нагревания кондиционирован-

ной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ*.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором работа реактора с обогащенным кипящим слоем характеризуется по меньшей мере одним из следующего:

работой в условиях такой же или более высокой жесткости, чем при первоначальной работе кипящего слоя;

работой в условиях такой же или более высокой пропускной способности, чем при первоначальной работе кипящего слоя;

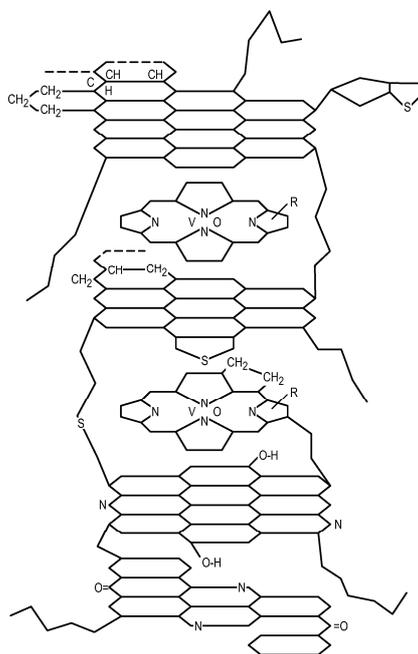
работой в условиях такой же или более высокой температуры, чем при первоначальной работе кипящего слоя; или

работой в условиях такой же или более высокой конверсии, чем при первоначальной работе кипящего слоя.

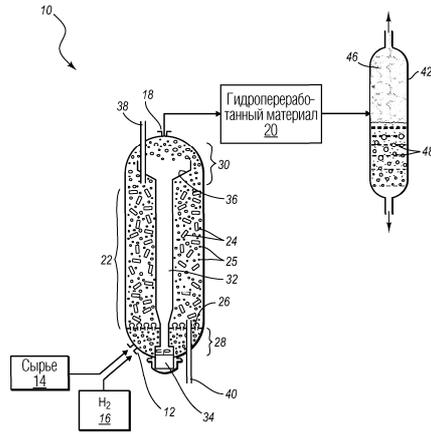
13. Способ по любому из пп.1-12, в котором реактор с обогащенным кипящим слоем работает при более высокой скорости образования конвертированных продуктов за счет работы при более высокой температуре и более высокой конверсии при сохранении сходной пропускной способности, чтобы получить одну или несколько летучих фракций с конечной скоростью образования, которая выше, чем первоначальная скорость образования, и для получения модифицированного кубового продукта с конечной скоростью образования, которая ниже, чем первоначальная скорость образования исходного кубового продукта.

14. Способ по любому из пп.1-12, 1-11, в котором реактор с обогащенным кипящим слоем работает при более высокой скорости образования конвертированных продуктов за счет работы при более высокой пропускной способности и более высокой температуре при сохранении сходной конверсии, чтобы получить одну или несколько летучих фракций с конечной скоростью образования, которая выше, чем первоначальная скорость образования.

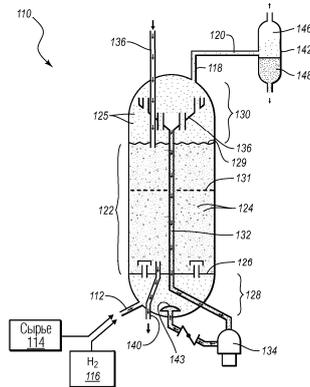
15. Способ по любому из пп.1-12, в котором реактор с обогащенным кипящим слоем работает при более высокой скорости образования конвертированных продуктов за счет работы при более высокой температуре, более высокой пропускной способности и более высокой конверсии, чтобы получить одну или несколько летучих фракций с конечной скоростью образования, которая выше, чем первоначальная скорость образования.



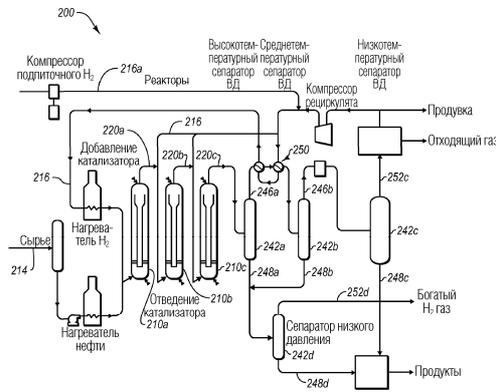
Фиг. 1



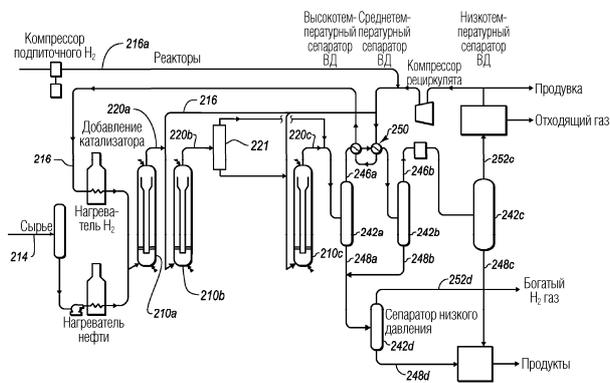
Фиг. 2А



Фиг. 2В

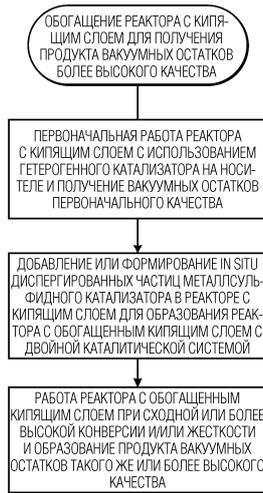


Фиг. 2С

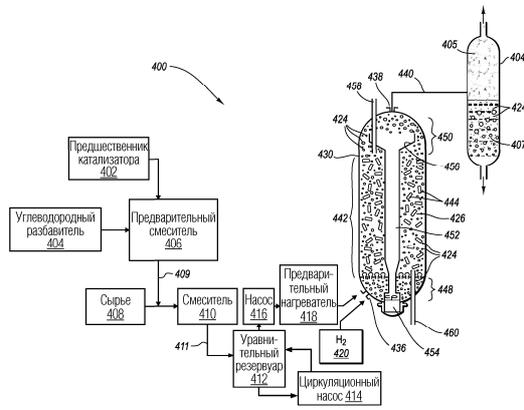


Фиг. 2D

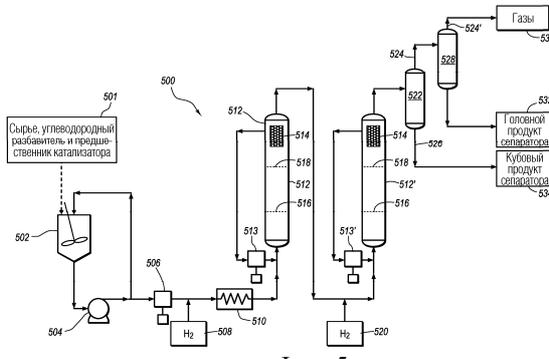




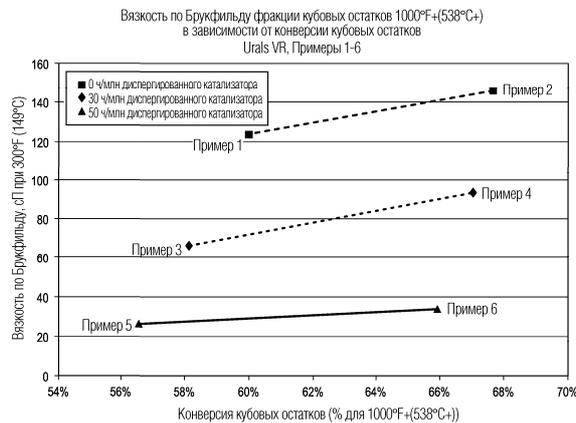
Фиг. 3D



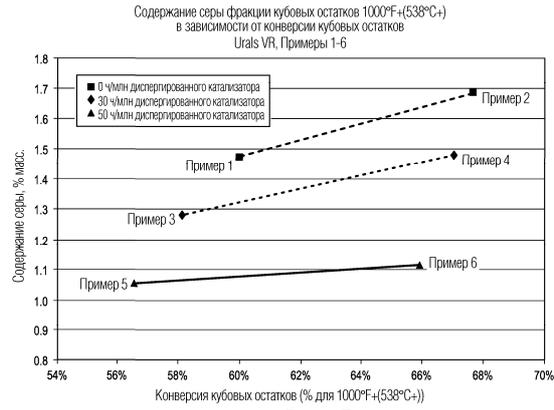
Фиг. 4



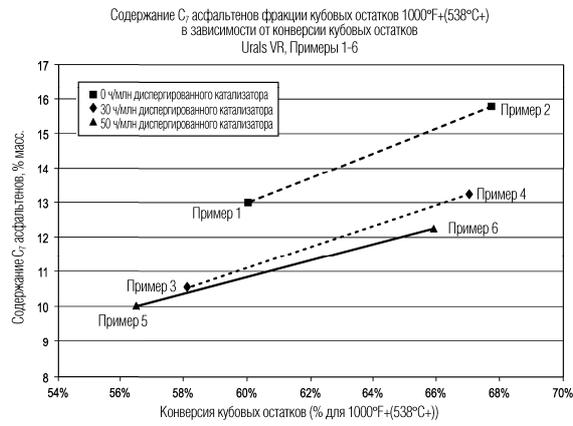
Фиг. 5



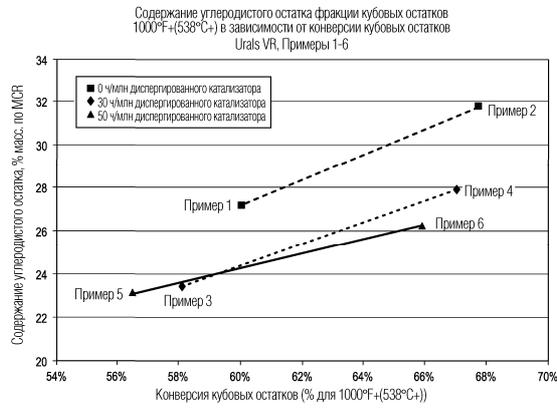
Фиг. 6



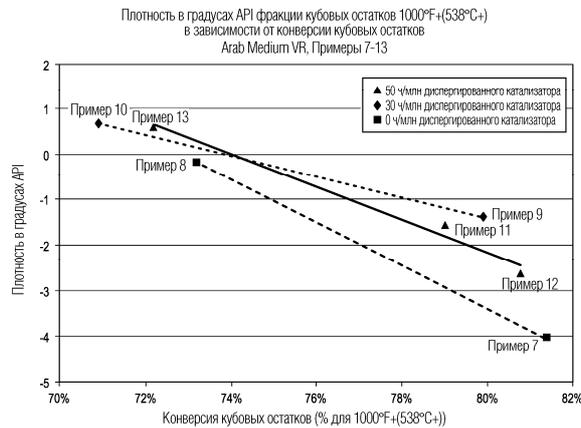
Фиг. 7



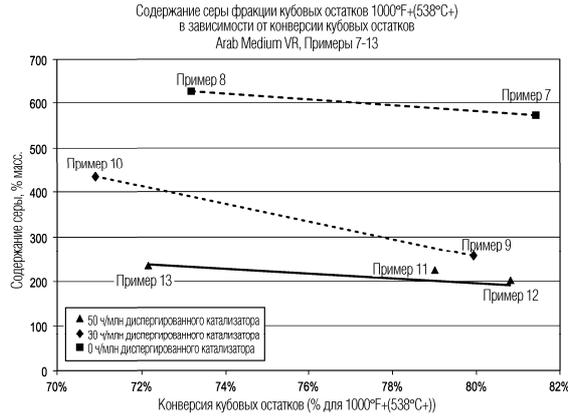
Фиг. 8



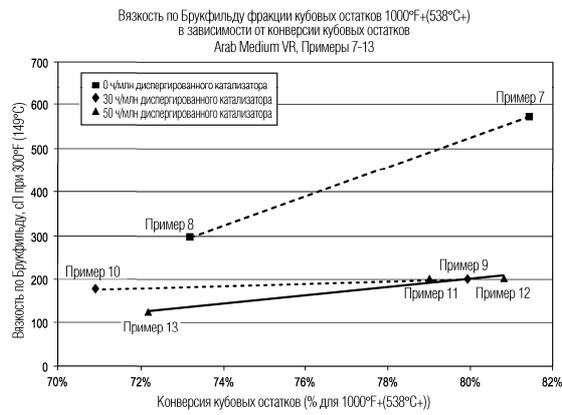
Фиг. 9



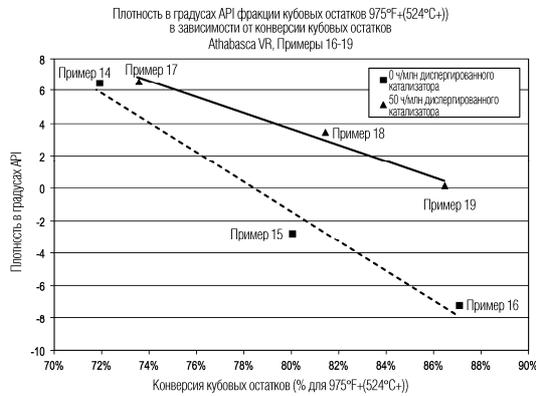
Фиг. 10



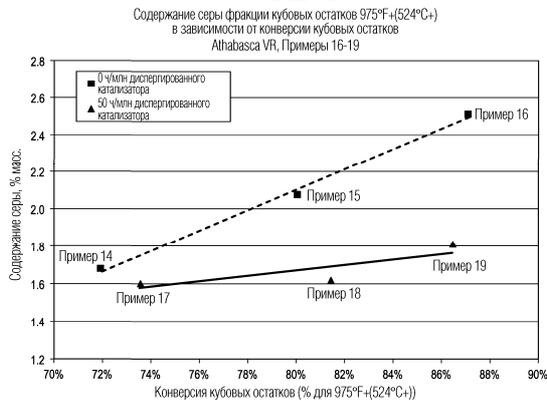
Фиг. 11



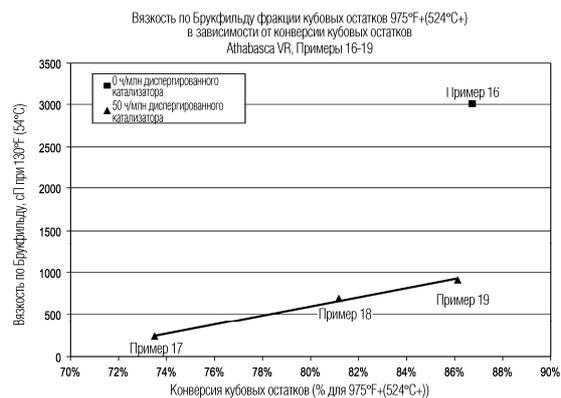
Фиг. 12



Фиг. 13



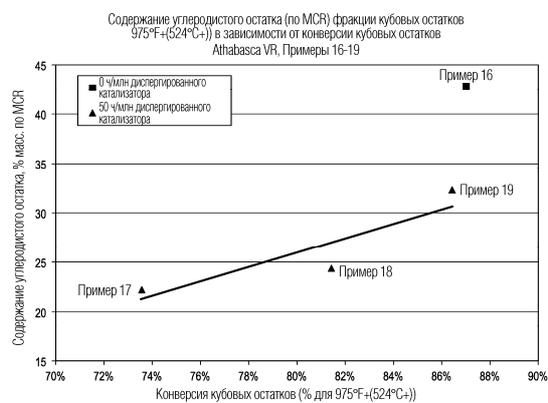
Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17

