(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 041453 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.26

(21) Номер заявки
201992195

(22) Дата подачи заявки
2019.10.16

(51) Int. Cl. ***C10G 45/00*** (2006.01)
C10G 47/06 (2006.01)
C10G 47/26 (2006.01)

(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ РЕАКТОР КИПЯЩЕГО СЛОЯ БЕЗ НАРАСТАНИЯ РЕЦИРКУЛИРУЮЩИХ АСФАЛЬТЕНОВ В ВАКУУМНЫХ ОСТАТКАХ

(31) **62/746,867**
(32) **2018.10.17**
(33) **US**
(43) **2020.07.31**

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

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

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

(56) EP-A1-2811006
RU-C2-2181751

(57) Система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора усовершенствована за счет использования двухкомпонентной каталитической системы, которая содержит гетерогенный катализатор и диспергированные частицы сульфида металла, что позволяет рециркулировать вакуумные остатки без нарастания рециркулирующих асфальтенов. Двухкомпонентная каталитическая система более эффективно преобразует асфальтены в реакторе кипящего слоя и увеличивает конверсию асфальтена на величину, которая, по меньшей мере, компенсирует более высокую концентрацию асфальтена, возникшую в результате рециркуляции вакуумных остатков. Таким образом, в усовершенствованном реакторе кипящего слоя не происходит нарастание рециркулирующих асфальтенов, несмотря на рециркуляцию вакуумных остатков. Кроме того, частицы остаточного диспергированного металлсульфидного катализатора в вакуумных остатках могут поддерживать или увеличивать концентрацию диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя.

041453 B1

041453 B1

Уровень техники

1. Область техники

Настоящее изобретение относится к способам и системам гидропроцессинга сырой нефти, включающим в себя способы и системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, в которых используется двухкомпонентная каталитическая система с рециркуляцией вакуумных остатков и без нарастания рециркулирующих асфальтенов.

2. Известный уровень техники

Преобразование тяжелой нефти в полезные товарные продукты включает в себя экстенсивную переработку, такую как снижение температуры кипения тяжелой нефти, увеличение соотношения водорода к углероду и удаление примесей, таких как металлы, сера, азот и предшественники кокса. Примеры процессов гидрокрекинга, в которых используют обычные гетерогенные катализаторы для обогащения остатков атмосферных колонн, включают в себя гидропроцессинг с неподвижным слоем катализатора, гидропроцессинг с кипящим слоем катализатора и гидропроцессинг с движущимся слоем катализатора.

Некаталитические усовершенствованные процессы для обогащения остатков вакуумных колонн включают в себя термический крекинг, такой как замедленное коксование, флексикоксование, легкий крекинг и экстракцию растворителем.

Наблюдается постоянно растущий спрос на более эффективное использование сырья из тяжелой нефти и на извлечение из него калорийности топлива. Низкокачественное сырье характеризуется как включающее относительно высокие количества углеводородов, которые имеют номинальную точку кипения 524°C (975°F) или выше. Оно также содержит относительно высокие концентрации серы, азота и/или металлов. Высококипящие фракции, получаемые из этого низкокачественного сырья, обычно имеют высокую молекулярную массу (часто обозначаемую более высокой плотностью и вязкостью) и/или отношение водород/углерод, которое связано с присутствием высоких концентраций нежелательных компонентов, включая асфальтены и углеродистый остаток. Асфальтены и углеродистый остаток являются сложными при переработке и обычно вызывают засорение традиционных катализаторов и гидропроцессингового оборудования из-за их вклада в образование кокса и отложений.

Низкокачественное сырье из тяжелой нефти содержит более высокие концентрации асфальтенов, углеродистого остатка, серы, азота и металлов. Примеры включают тяжелую сырую нефть, нефтепесчаный битум и кубовые остатки, остающиеся от традиционного способа очистки. Кубовые остатки (или "остаток") может относиться к остаткам атмосферных колонн или остаткам вакуумной колонны. Температура кипения остатков атмосферной колонны может составлять по меньшей мере 343°C (650°F), хотя следует понимать, что граничная температура отделения дистилляционной фракции может изменяться в зависимости от нефтеперерабатывающих установок и может составлять вплоть до 380°C (716°F). Температура кипения остатков вакуумной колонны (также известных как "остаточные смолы" или вакуумный остаток) может составлять по меньшей мере 524°C (975°F), хотя следует понимать, что граничная температура отделения дистилляционной фракции может изменяться в зависимости от нефтеперерабатывающих установок и может составлять вплоть до 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

При сравнении легкая сырая нефть Альберты содержит примерно 9 об.% вакуумного остатка, тогда как тяжелая ллойдминстерская нефть содержит примерно 41 об.% вакуумного остатка, битуминозная нефть "колд-лейк" содержит примерно 50 об.% вакуумного остатка, и битум Атабаски содержит примерно 51 об.% вакуумного остатка. При дальнейшем сравнении относительно легкая нефть, такая как Dansk Blend из региона Северного моря содержит только около 15% вакуумного остатка, при этом низкокачественная европейская нефть, такая как Ural, содержит более чем 30% вакуумного остатка, а нефть, такая как аравийская средняя, содержит еще выше, около 40% вакуумного остатка.

В данной системе кипящего слоя скорость производства продуктов конверсии часто ограничивается засорением. Когда предпринимаются попытки увеличить производство продуктов конверсии выше определенного практического предела, скорость засорения определенных теплообменников или другого технологического оборудования становится слишком высокой, что требует более частых отключений для технического обслуживания и очистки. Одним из способов увеличения производства продуктов конверсии является рециркуляция вакуумных остатков, образующихся при вакуумной перегонке обогащенных углеводородов, полученных в реакторе кипящего слоя. Тем не менее, это обычно вызывает нарастание рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках, ограничивая способность поддерживать желаемую скорость конверсии без накопления отложений и засорения оборудования. Это также обеспечивает возможность получения низкокачественных продуктов вакуумных остатков, которые могут использоваться в качестве нефтяного топлива.

Как правило, нефтеперерабатывающий завод связывает наблюдаемую скорость засорения оборудования с результатами измерений образования отложений и достигает предела эксплуатационных отложений, выше которого нефтеперерабатывающий завод будет прекращать работу установки для гидрокрекинга в кипящем слое. Кроме того, образование отложений и засорение оборудования накладывают ограничения на последующую переработку высококипящих фракций. Они также ограничивают или предотвращают рециркуляцию вакуумных остатков в реактор гидропроцессинга. Такие проблемы усугубляются при использовании низкокачественного сырья из тяжелой нефти. Даже когда нефтеперерабаты-

вающий завод находит способ переработки вакуумных остатков, результатом может быть конечный кубовый продукт, который имеет низкое качество и не соответствует минимальным стандартам для использования в качестве нефтяного топлива. По-прежнему существует необходимость в поиске способов переработки вакуумных остатков, не вызывающих нарастания рециркулирующих асфальтенов, которое повышает вероятность засорения и остановки оборудования и приводит к производству низкокачественного кубовых продуктов.

Изложение сущности изобретения

В настоящем документе раскрыты способы усовершенствования системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора для обеспечения возможности рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов. Кроме того, раскрыты усовершенствованные системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, в которых используются рециркулируемые вакуумные остатки без нарастания рециркулирующих асфальтенов. Раскрытые способы и системы включают использование двухкомпонентной каталитической системы, состоящей из твердого катализатора на носителе и хорошо диспергированных (например, гомогенных) частиц катализатора. Двухкомпонентная каталитическая система позволяет эксплуатировать реактор кипящего слоя с рециркуляцией вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ усовершенствования системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора для обеспечения возможности рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов включает в себя следующие этапы: (1) функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях, необязательно с рециркуляцией вакуумных остатков и нарастанием рециркулирующих асфальтенов; (2) добавление или формирование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц дисперсного металлсульфидного катализатора; (3) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы для гидропроцессинга тяжелой нефти для получения углеводородных продуктов; (4) подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и (5) рециркуляция по меньшей мере части вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в усовершенствованный реактор кипящего слоя без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора.

В некоторых вариантах осуществления функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы с рециркуляцией вакуумных остатков включает в себя следующие этапы:

(i) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя при более высокой конверсии по сравнению с исходными условиями без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора;

(ii) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя при аналогичной конверсии по сравнению с исходными условиями с пониженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках или

(iii) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя при более высокой конверсии по сравнению с исходными условиями с пониженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках. Третий сценарий может включать в себя любую комбинацию повышенной конверсии и пониженного содержания асфальтенов в кубовом продукте и может зависеть от качества сырья (например, тенденции к образованию отложений), которое может быть переменным, скорости засорения оборудования и/или требуемого качества кубовых продуктов, которые будут использоваться в качестве нефтяного топлива или другого конечного продукта.

В некоторых вариантах осуществления изобретения вакуумные остатки могут быть рециркулированы с коэффициентом рециркуляции от около 1 до около 50%, предпочтительно от около 5 до около 40% и более предпочтительно от около 10 до около 30%. Коэффициент рециркуляции может быть выражен в процентах, определяемых отношением рециркулирующего количества вакуумных остатков к количеству свежего сырья, либо в объемном, либо в массовом отношении. Эти процентные величины указывают скорость потока вакуумных остатков как объемный процент от скорости потока свежего сырья. Коэффициент рециркуляции также может быть легко преобразован в массовую долю в процентах, если известны плотности сырья и вакуумных остатков.

В некоторых вариантах осуществления изобретения рециркуляция вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках приводит к увеличению скорости производства конвертированных продуктов по сравнению с исходными условиями. В некоторых вариантах осуществления изобретения производительность может быть увеличена по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% по сравнению с исходными условиями. В некоторых вариантах осуществления изобретения конверсия может быть увеличена по

меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% по сравнению с исходными условиями. В некоторых вариантах осуществления изобретения рабочая температура усовершенствованного реактора кипящего слоя может быть увеличена по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C по сравнению с исходными условиями.

В некоторых вариантах осуществления изобретения скорость засорения оборудования может быть такой же или меньшей при функционировании усовершенствованного реактора кипящего слоя с рециркуляцией вакуумных остатков по сравнению с исходными условиями. В некоторых вариантах осуществления изобретения функционирование реактора кипящего слоя с рециркуляцией вакуумных остатков может снизить скорость засорения оборудования по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 25%, по меньшей мере на 50% или по меньшей мере на 75% по сравнению с засорением оборудования в исходных условиях.

Скорость засорения оборудования может быть измерена по меньшей мере посредством одного из следующего: (i) частота необходимых очисток теплообменника; (ii) частота переключения на резервные теплообменники; (iii) частота замены фильтров; (iv) частота очистки или замены фильтра грубой очистки; (v) скорость снижения температуры обшивки оборудования, в том числе оборудования, выбранного из теплообменников, сепараторов или ректификационных колонн; (vi) скорость повышения температуры металла печной трубы; (vii) скорость увеличения расчетных факторов сопротивления засорению для теплообменников и печей; (viii) скорость повышения перепада давления в теплообменниках; (ix) частота очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн или (x) частота периодов технического обслуживания и планово-профилактического ремонта.

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

В некоторых вариантах осуществления изобретения частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут быть образованы в тяжелой нефти in situ из предшественника катализатора. В качестве примера, а не ограничения, частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут быть образованы путем смешивания предшественника катализатора во всем общем количестве тяжелой нефти до термического разложения предшественника катализатора и образования частиц активного металлсульфидного катализатора. В качестве дополнительного примера, способы могут включать смешение предшественника катализатора с углеводородным разбавителем для первого образования разбавленной смеси предшественника с последующим смешиванием разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью для образования кондиционированной тяжелой нефти и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в тяжелой нефти in situ.

Согласно формуле предлагается способ усовершенствования системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, которая содержит один или более реакторов кипящего слоя, включающий следующие этапы:

функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти с исходными условиями, причем исходные условия включают в себя интенсивность, которая связана с рабочей температурой, производительностью и конверсией указанного реактора;

добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц диспергированного металлсульфидного катализатора;

функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы при такой же или более высокой интенсивности по сравнению с соответствующей интенсивностью упомянутого реактора кипящего слоя, функционирующего с исходными условиями для гидропроцессинга тяжелой нефти для получения углеводородных продуктов;

подвергание полученных углеводородных продуктов одному или более процессу разделения, включающему в себя вакуумную перегонку и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и

рециркуляция по меньшей мере части полученных вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в упомянутый усовершенствованный реактор кипящего слоя, так что концентрация асфальтенов в упомянутой системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора остается на том же или более низком уровне, причем вакуумные остатки рециркулируют с коэффициентом рециркуляции от 1 до 50%, характеризующим отношение скорости потока рециркулируемых вакуумных остатков к скорости потока свежей тяжелой нефти, добавленной в усовершенствованный реактор кипящего слоя, выраженное в объемных процентах.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает

функционирование при более высокой конверсии, чем конверсия при исходных условиях, не вызывая при этом нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках, причем более высокая конверсия выбирается так, чтобы увеличивать скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями без увеличения засорения оборудования и/или без снижения качества кубового продукта.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает функционирование при аналогичной конверсии, что и конверсия при исходных условиях и со сниженной концентрацией асфальтенов в вакуумных остатках, причем функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя при аналогичной конверсии поддерживает скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями при уменьшении засорения оборудования и/или при улучшении качества кубового продукта.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает функционирование при более высокой конверсии, чем конверсия при исходных условиях, и со снижением концентрации асфальтенов в вакуумных остатках, причем более высокая конверсия выбирается так, чтобы увеличить скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями при уменьшении засорения оборудования и/или при улучшении качества кубового продукта.

Предпочтительно вакуумные остатки рециркулируют с коэффициентом рециркуляции от 5 до 40%, или от 10 до 30%, в зависимости от скорости потока рециркулированных вакуумных остатков как объемный процент от скорости потока свежей тяжелой нефти, добавленной в усовершенствованный реактор кипящего слоя.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой температуре по сравнению с исходными условиями, такой как температура усовершенствованного реактора кипящего слоя, повышенная по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C по сравнению с температурой функционирования реактора кипящего слоя при исходных условиях.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой конверсии по сравнению с конверсией при исходных условиях, такой как когда усовершенствованный реактор кипящего слоя функционирует при конверсии, которая повышена на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% по сравнению с конверсией, когда функционирование реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой производительности по сравнению с производительностью при исходных условиях, такой как производительность когда усовершенствованный реактор кипящего слоя функционирует при производительности, которая повышена на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или на по меньшей мере 20% по сравнению с конверсией, когда функционирование реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы включает гидропроцессинг тяжелой нефти, имеющей более низкое качество, например имеющую более высокую концентрацию асфальтена по сравнению с гидропроцессингом тяжелой нефти в исходных условиях, так что, причем концентрация асфальтена в низкокачественной тяжелой нефти, которая подверглась гидропроцессингу посредством усовершенствованного реактора кипящего слоя по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 15% или по меньшей мере на 20% выше, чем концентрация асфальтенов в тяжелой нефти, которая подверглась гидропроцессингу посредством усовершенствованного реактора кипящего слоя при функционировании в исходных условиях.

Предпочтительно усовершенствованный реактор кипящего слоя осуществляет гидропроцессинг асфальтенов при конверсии асфальтенов, которая по меньшей мере на 2% выше, по меньшей мере на 5% выше, по меньшей мере на 10% выше, по меньшей мере на 15% выше или по меньшей мере на 20% выше по сравнению с конверсией асфальтенов, когда функционирование реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

Предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, чтобы скорость засорения оборудования была не выше, чем скорость засорения оборудования при функционировании реактора кипящего слоя в исходных условиях, причем предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, чтобы скорость засорения оборудования была ниже скорости засорения оборудования при функционировании реактора кипящего слоя в исходных условиях, причем функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, которые снижают скорость засорения оборудования по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению со скоростью засорения оборудования при функциони-

ровании реактора кипящего слоя при исходных условиях.

Предпочтительно скорость засорения оборудования определяют по меньшей мере посредством одного из следующего:

(i) частота необходимых очисток теплообменника;

(ii) частота переключения на резервные теплообменники;

(iii) частота замены фильтров;

(iv) частота очистки или замены фильтра грубой очистки;

(v) скорость снижения температуры обшивки оборудования, в том числе оборудования, выбранного из теплообменников, сепараторов или ректификационных колонн;

(vi) скорость повышения температуры металла печной трубы;

(vii) скорость увеличения расчетных факторов сопротивления засорению для теплообменников и печей;

(viii) скорость повышения перепада давления в теплообменниках;

(ix) частота очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн или

(x) частота периодов технического обслуживания и планово-профилактического ремонта.

Предпочтительно тяжелая нефть включает в себя по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, нефтепесчаного битума, кубовых остатков от выработки технологических установок, остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), остатков от горячего сепаратора, остаточных смол, остатков от экстракции растворителем или вакуумного остатка.

Предпочтительно частицы диспергированного металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм или размер менее 500 нм или размер менее 250 нм или размер менее 100 нм или размер менее 50 нм или размер менее около 25 нм или размер менее около 10 нм.

Предпочтительно усовершенствование реактора кипящего слоя для функционирования с использованием двухкомпонентной каталитической системы включает образование частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти из предшественника катализатора, причем, в частности, образование частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти включает смешивание предшественника катализатора с углеродным разбавителем для образования разбавленной смеси предшественника, смешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью для образования кондиционированной тяжелой нефти и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти.

Предпочтительно функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях включает в себя рециркуляцию вакуумных остатков и нарастание рециркулирующих асфальтенов.

Указанные и другие преимущества и характеристики настоящего изобретения будут более полно видны из последующего описания и прилагаемой формулы изобретения или могут быть выявлены при осуществлении изобретения, как изложено далее в настоящем документе.

Краткое описание графических материалов

Для дополнительного выявления вышеуказанных и других преимуществ и характеристик настоящего изобретения более подробное описание изобретения будет сделано со ссылкой на его отдельные варианты осуществления, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Очевидно, что указанные чертежи иллюстрируют только типичные варианты осуществления изобретения и поэтому не рассматриваются как ограничивающие его объем. Изобретение будет описано и пояснено с дополнительными определенностью и подробностями путем использования прилагаемых чертежей, на которых:

на фиг. 1 представлена гипотетическая молекулярная структура асфальтена;

на фиг. 2A и 2B схематически проиллюстрированы приведенные в качестве примера реакторы кипящего слоя;

на фиг. 2C схематически проиллюстрирована приведенная в качестве примера система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, содержащая множество реакторов кипящего слоя и рециркуляцией остатков вакуумной колонны;

на фиг. 2D схематически проиллюстрирована приведенная в качестве примера система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, содержащая множество реакторов кипящего слоя, аналогичная показанной на фиг. 2C, и промежуточный сепаратор между двумя реакторами;

на фиг. 3A представлена блок-схема, иллюстрирующая приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 3B представлена блок-схема, иллюстрирующая приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков с повышенной конверсией по сравнению с исходными условиями и без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 3C представлена блок-схема, иллюстрирующая приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков с аналогичной конверсией по сравнению с исходными условиями и пониженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 3D представлена блок-схема, иллюстрирующая приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков с повышенной конверсией по сравнению с исходными условиями и пониженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 4 схематически проиллюстрирована приведенная в качестве примера система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора с использованием двухкомпонентной каталитической системы;

на фиг. 5 схематически проиллюстрирована система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора лабораторного масштаба, выполненная с возможностью использования либо отдельного гетерогенного катализатора, либо двухкомпонентной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и частицы диспергированного сульфида металла;

на фиг. 6 представлен линейный график, иллюстрирующий содержание C_7-асфальтена как функцию конверсии остатка для каждого из примеров 16, в том числе в исходных условиях с использованием гетерогенного катализатора и во время работы усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы;

на фиг. 7 представлен линейный график, иллюстрирующий варианты осуществления изобретения, в которых усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы работает при более высокой конверсии по сравнению с исходными условиями без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 8 представлен линейный график, иллюстрирующий варианты осуществления изобретения, в которых усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы работает с аналогичной конверсией по сравнению с исходными условиями со сниженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках;

на фиг. 9 представлен линейный график, иллюстрирующий варианты осуществления изобретения, в которых усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы работает при более высокой конверсии по сравнению с исходными условиями со сниженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках; и

на фиг. 10 представлен линейный график, иллюстрирующий другие варианты осуществления изобретения, в которых усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы работает при более высокой конверсии по сравнению с исходными условиями со сниженным содержанием асфальтенов в вакуумных остатках.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

I. Вступительная часть и определения

Настоящее изобретение относится к способам улучшения системы гидропроцессинга в кипящем слое катализатора для обеспечения рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов (например, в системе гидропроцессинга, такой как реактор кипящего слоя и/или вакуумные остатки). Усовершенствованная система процессинга в кипящем слое создается путем реализации раскрытого способа.

Термины "асфальтен" и "асфальтены" относятся к материалам в сырье тяжелой нефти, которые, как правило, нерастворимы в парафиновых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан. Асфальтены могут содержать пласты соединений конденсированных колец, удерживаемых вместе гетероатомами, например серы, азота, кислорода и металлов. В широком смысле асфальтены включают обширный диапазон сложных соединений, имеющих от 80 до 1200 атомов углерода, с преобладающими молекулярными массами, определенными с помощью методов раствора, в диапазоне от 1200 до 16900. Около 80-90% металлов в тяжелой нефти содержатся в асфальтеновой фракции, которая вместе с более высокой концентрацией неметаллических гетероатомов делает асфальтеновые молекулы более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сыром виде.

На фиг. 1 проиллюстрирована гипотетическая структура асфальтеновой молекулы, разработанная A. G. Bridge и его сотрудниками в компании Chevron. В общем, асфальтены обычно определяют на основании результатов способов определения нерастворимых веществ и можно использовать более одного определения асфальтенов. В частности, широко используемое определение асфальтенов представляет собой нерастворимые в гептане примеси без нерастворимых в толуоле примесей (т.е. асфальтены растворимы в толуоле); отложения и остатки, нерастворимые в толуоле, не считаются асфальтенами). Асфальтены, определенные таким образом, могут называться "C_7-асфальтенами". Однако с равной обоснованностью можно использовать альтернативное определение, приводимое как нерастворимые в пентане примеси без нерастворимых в толуоле примесей и обычно именуемое "C_5-асфальтенами". В примерах по настоящему изобретению используется определение C_7-асфальтена, а определение C_5-асфальтена может быть легко заменено.

Термин "нарастание рециркулирующих асфальтенов" относится к ситуациям, в которых рецирку-

ляция вакуумных остатков обратно в реактор кипящего слоя приводит к повышению концентрации асфальтенов в системе гидропроцессинга в кипящем слое катализатора, такой как реактор кипящего слоя и/или вакуумные остатки. Например, при любых заданных условиях работы реактора, таких как конверсия, температура и/или производительность, повторное отложение асфальтенов при рециркуляции вакуумных остатков означает, что концентрация асфальтенов увеличивается даже в том случае, когда степень переработки остается постоянной благодаря повышенной концентрации асфальтенов в вакуумных остатках по сравнению с сырьем из тяжелой нефти. В таких случаях реактор кипящего слоя не в состоянии эффективно выполнять гидропроцессинг и преобразовать дополнительные асфальтены с достаточно высокой скоростью для предотвращения нарастания рециркулирующих асфальтенов. Это приводит к повышенному нарастанию отложений и засорению оборудования, более частой остановке эксплуатации для очистки и образованию вакуумных остатков более низкого качества. Нарастание рециркулирующих асфальтенов может означать повышенную равновесную концентрацию асфальтенов.

Использование усовершенствованного реактора кипящего слоя с рециркуляцией вакуумных остатков "без нарастания рециркулирующих асфальтенов" означает, что содержание асфальтенов в системе гидропроцессинга в кипящем слое катализатора, включая реактор кипящего слоя, остается на том же или более низком уровне, чем в случае отсутствия рециркуляции. В некоторых случаях концентрация асфальтенов может даже падать при работе с аналогичной конверсией по сравнению с исходными условиями или даже при более высокой конверсии при рециркуляции вакуумных остатков в усовершенствованный реактор кипящего слоя с помощью двухкомпонентной каталитической системы. Это является неожиданным, поскольку повышенная конверсия обычно приводит к более интенсивному образованию отложений и засорению оборудования, при всех других равных условиях.

Термин "отложение" относится к твердым веществам, образованным в потоке жидкости, который может осаждаться. Отложения могут содержать неорганические вещества, коксовый остаток или нерастворимые асфальтены, которые осаждаются после переработки. Отложение в нефтепродуктах обычно измеряют с помощью процедуры испытания на фильтруемость в горячем состоянии IP-375 на предмет полного отложения в остаточных топливных нефтепродуктах, опубликованной в соответствии с ISO 10307 и ASTM D4870. Другие испытания включают в себя испытание на содержащие отложения IP-390 и испытание на фильтруемость в горячем состоянии деталей корпуса. Отложение связано с компонентами нефти, которые имеют тенденцию к образованию твердых веществ во время переработки и транспортировки. Эти образующие твердые вещества компоненты оказывают во многих отношениях нежелательное воздействие в процессе гидроконверсии, включая ухудшение качества продукта (например, качества вакуумных остатков) и проблемы пригодности к эксплуатации, связанные с засорением оборудования. Следует отметить, что, хотя узкое определение отложения основано на измерении твердых веществ в рамках испытания на содержащие отложения, обычно данный термин применяют в более широком смысле для обозначения образующих твердые вещества компонентов самой нефти, которые могут не присутствовать в нефти в качестве фактических твердых веществ, но которые способствуют образованию твердых веществ при определенных условиях.

Все тяжелые нефти содержат компонент вакуумного мазута, который обладает характеристической "тенденцией к образованию отложений". Несмотря на то, что тенденция к образованию отложений, присущая сырью из тяжелой нефти, не всегда поддается количественному определению, некоторые виды сырья из тяжелой нефти имеют менее или более выраженные тенденции к образованию отложений, например тяжелая нефть из восточноевропейских регионов, тяжелая нефть из регионов Южной Америки, например Венесуэлы и Колумбии, а также некоторые виды тяжелой нефти из регионов Центральной или Северной Америки, например Мексики; и некоторые виды тяжелой нефти в Мексиканском заливе содержат компоненты вакуумного мазута, которые имеют значительно более высокую тенденцию к образованию отложений по сравнению с обычными видами тяжелой нефти, такими как западно-техасская средняя тяжелая нефть, тяжелая нефть с Северного склона Аляски, много видов африканской тяжелой нефти, виды тяжелой нефти Северного моря и большинство видов ближневосточной тяжелой нефти, в том числе аравийская тяжелая нефть средней плотности, аравийская тяжелая нефть и "бонни легкая" сырая нефть.

Термин "засорение" относится к образованию нежелательной фазы (засоряющего вещества), которая препятствует переработке. Засоряющее вещество обычно представляет собой углеродистый материал или твердое вещество, которое осаждается и собирается в оборудовании для технологической обработки. Засорение оборудования может привести к остановке производства из-за остановки оборудования, снижению эксплуатационных характеристик оборудования, увеличению потребления энергии из-за изолирующего воздействия отложений засоряющих веществ в теплообменниках или нагревателях, повышению эксплуатационных расходов на очистку оборудования, снижению эффективности работы ректификационных установок и снижению химической активности гетерогенного катализатора.

"Степень засорения оборудования" до и после обогащения реактора гидрокрекинга для применения двухкомпонентной каталитической системы может быть определена по меньшей мере одним из следующего: (i) частота необходимых очисток теплообменника; (ii) частота переключения на резервные теплообменники; (iii) частота замены фильтров; (iv) частота очистки или замены фильтра грубой очистки; (v)

скорость снижения температуры обшивки оборудования, в том числе оборудования, выбранного из теплообменников, сепараторов или ректификационных колонн; (vi) скорость повышения температуры металла печной трубы; (vii) скорость увеличения расчетных факторов сопротивления засорению для теплообменников и печей; (viii) скорость повышения перепада давления в теплообменниках; (ix) частота очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн или (x) частота периодов технического обслуживания и планово-профилактического ремонта.

Термин "сырье из тяжелой нефти" относится к тяжелой сырой нефти, нефтепесчаному битуму, бочковому остатку и остатку, оставшемуся после выработки технологических установок (например, висбрейкинг-остатки), и к любым другим материалам более низкого качества, которые содержат значительное количество высококипящих углеводородных фракций и/или которые содержат значительное количество асфальтенов, которые могут дезактивировать гетерогенный катализатор и/или вызвать или привести к образованию предшественников кокса и отложений. Примеры сырья из тяжелой нефти включают в себя, но не ограничиваются ими, ллойдминстерскую тяжелую нефть, битуминозную нефть "колд-лейк", битумы Атабаски, остатки атмосферных колонн, остатки вакуумных колонн, осадки (или "остатки"), остаточные смолы, вакуумные остатки (например, уральские вакуумные остатки, вакуумные остатки перегонки аравийской средней нефти, вакуумные остатки перегонки битуминозной нефти Атабаски, вакуумные остатки перегонки нефти "колд-лейк", вакуумные остатки перегонки нефти майя и вакуумные остатки перегонки нефти месторождений Чичимен), деасфальтизированные жидкости, полученные путем деасфальтизации растворителем, асфальтеновые жидкости, полученные в качестве побочного продукта деасфальтизации, и фракции нелетучих жидкостей, которые остаются после переработки тяжелой нефти, битуминозной тяжелой нефти из битуминозных песчаников, разжиженный уголь, нефтеносный сланец или сырье из каменноугольной смолы путем перегонки, горячего разделения, экстракции растворителем и тому подобного. В качестве дополнительного примера номинальная температура кипения остатков атмосферной колонны (OAK) может составлять по меньшей мере 343°C (650°F), хотя следует понимать, что граничная температура отделения дистилляционной фракции может изменяться в зависимости от нефтеперерабатывающих установок и должна составлять вплоть до 380°C (716°F). Номинальная температура кипения остатков вакуумной колонны может составлять по меньшей мере 524°C (975°F), хотя следует понимать, что граничная температура отделения дистилляционной фракции может изменяться в зависимости от нефтеперерабатывающих установок и может составлять вплоть до 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

"Качество" тяжелой нефти может быть определено по меньшей мере одной характеристикой, выбранной, без ограничений, из следующего: (i) температура кипения; (ii) концентрация серы; (iii) концентрация азота; (iv) концентрация металлов; (v) молекулярная масса; (vi) соотношение водорода к углероду; (vii) содержание асфальтенов и (viii) тенденция к образованию отложений.

"Тяжелая нефть более низкого качества" и/или "смесь сырья более низкого качества" может иметь по меньшей мере одну характеристику более низкого качества по сравнению с исходным сырьем из тяжелой нефти, выбранную, без ограничений, из следующего: (i) более высокая температура кипения; (ii) более высокая концентрация серы; (iii) более высокая концентрация азота; (iv) более высокая концентрация металлов; (v) более высокая молекулярная масса (часто обозначаемая более высокой плотностью и вязкостью); (vi) более низкое соотношение водорода к углероду; (vii) более высокое содержание асфальтенов и (viii) большая тенденция к образованию отложений.

Термин "потенциальное сырье" относится к видам тяжелой нефти более низкого качества и смесям сырья из тяжелой нефти более низкого качества, имеющим по меньшей мере одну характеристику более низкого качества по сравнению с исходным сырьем из тяжелой нефти. Кроме того, потенциальное сырье имеет более низкую рыночную стоимость (или цену) по сравнению с исходным сырьем.

Термины "гидрокрекинг" и "гидропереработка" относятся к процессу, основной целью которого является снижение диапазона кипения сырья из тяжелой нефти и при котором значительная часть сырья перерабатывается в продукты с более низкими диапазонами кипения, чем у исходного сырья. Гидрокрекинг или гидропереработка в основном включает в себя фрагментацию более крупных углеводородных молекул на меньшие молекулярные фрагменты с меньшим количеством атомов углерода и более высоким соотношением водорода к углероду. Механизм, с помощью которого происходит гидрокрекинг, как правило, включает в себя образование радикалов, не содержащих углеводороды, во время термической фрагментации с последующим кэппированием концов или фрагментов молекул свободных радикалов водородом. Атомы водорода или радикалы, которые вступают в реакцию с радикалами, не содержащими углеводороды, во время гидрокрекинга, могут образовываться в активных центрах катализатора или с их помощью.

Термин "гидрообработка" относится к операциям, основная цель которых заключается в удалении примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и металлические микропримеси, из сырья и насыщенных олефиновых углеводородов и/или стабилизации радикалов, не содержащих углеводороды, путем их взаимодействия с водородом вместо того, чтобы давать им возможность вступать в реакцию друг с другом. Основная цель заключается не в изменении диапазона кипения сырья. Чаще всего гидрообработку осуществляют с помощью реактора с неподвижным слоем катализатора, хотя для гидрообработки

также можно использовать другие реакторы гидропроцессинга, примером которых является гидроочиститель с кипящим слоем катализатора.

Конечно, "гидрокрекинг" или "гидропереработка" также может включать в себя удаление серы и азота из сырья, а также насыщение олефинов и другие реакции, обычно связанные с "гидрообработкой". Термины "гидропроцессинг" и "гидропереработка" в широком смысле относятся как к процессам "гидрокрекинга", так и к процессам "гидрообработки", которые определяют противоположные концы спектра и все между ними по всему спектру.

Термин "реактор гидрокрекинга" относится к любой емкости, основное назначение которой состоит в гидрокрекинге (т.е. уменьшении диапазона кипения) сырья в присутствии водорода и катализатора гидрокрекинга. Реакторы гидрокрекинга характеризуются тем, что имеют впускное отверстие, в которое может быть введено сырье из тяжелой нефти и водород, выпускное отверстие, из которого можно извлекать улучшенное сырье или материал, и достаточную тепловую энергию для образования радикалов, не содержащих углеводороды, чтобы вызывать фрагментацию более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулы. Примеры реакторов гидрокрекинга включают в себя, но не ограничиваются ими, реакторы с суспензионной фазой (т.е. двухфазную газожидкостную систему), реакторы кипящего слоя (т.е. трехфазную систему типа "газ-жидкость-твердое вещество"), реакторы с неподвижным слоем катализатора (т.е. трехфазную систему, которая включает подачу жидкости, стекающей вниз поверх или протекающей вверх через неподвижный слой твердого гетерогенного катализатора с водородом, обычно протекающим параллельно (но, возможно, противотоком), в тяжелую нефть).

Термин "температура гидрокрекинга" относится к минимальной температуре, необходимой для запуска значительного гидрокрекинга сырья из тяжелой нефти. Обычно температуры гидрокрекинга предпочтительно находятся в диапазоне от около 399°C (750°F) до около 460°C (860°F), более предпочтительно - в диапазоне от около 418°C (785°F) до около 443°C (830°F), а наиболее предпочтительно в диапазоне от около 421°C (790°F) до около 440°C (825°F).

Термин "газожидкостный суспензионнофазный реактор гидрокрекинга" относится к реактору гидропроцессинга, который содержит непрерывную жидкую фазу и газообразную дисперсную фазу, которая образует "суспензию" пузырьков газа в жидкой фазе. Жидкая фаза обычно содержит углеводородное сырье, которое может содержать низкую концентрацию частиц диспергированного металлсульфидного катализатора, а газообразная фаза обычно содержит водородный газ, сульфид водорода и выпаренные низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза может необязательно содержать растворитель-донор водорода. Термин "трехфазный газ-жидкость-твердое вещество суспензионный реактор гидрокрекинга" используется, когда твердый катализатор используется вместе с жидкостью и газом. Газ может содержать водород, сульфид водорода и выпаренные низкокипящие углеводородные продукты. Термин "суспензионнофазный реактор" в широком смысле относится к реакторам обоих типов (например, реакторам с частицами дисперсного металлсульфидного катализатора, реакторам с катализатором с частицами микронного размера или более крупными частицами и к реакторам, которые содержат и то, и другое).

Термины "твердый гетерогенный катализатор", "гетерогенный катализатор" и "катализатор на носителе" относятся к катализаторам, обычно используемым в системах гидропроцессинга с кипящим слоем и неподвижным слоем, включая катализаторы, предназначенные главным образом для гидрокрекинга, гидропереработки, гидродеметаллизации и/или гидрообработки. Гетерогенный катализатор обычно содержит: (i) носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и взаимно соединенные каналы или поровые каналы; и (ii) мелкие активные частицы катализатора, такие как сульфиды кобальта, никель, вольфрам и молибден, диспергированные внутри каналов или поровых каналов. Поровые каналы носителя обычно имеют ограниченный размер для сохранения механической целостности гетерогенного катализатора и предотвращения расслоения и образования избыточных мелких фракций в реакторе. Гетерогенные катализаторы могут быть получены в виде цилиндрических пеллет, цилиндрических экструдатов, других форм, таких как трилистники, кольца, седловины и т.п., или сферических твердых веществ.

Термины "частицы диспергированного металлического сульфидного катализатора" и "диспергированный катализатор" относится к частицам катализатора, имеющим диаметр менее 1 мкм (меньше микрона или меньше микрометра), например, менее около 500 нм в диаметре, или менее около 250 нм в диаметре, или менее около 100 нм в диаметре, или менее около 50 нм в диаметре, или менее около 25 нм в диаметре, или менее около 10 нм в диаметре, или менее около 5 нм в диаметре. Термин "частицы диспергированного металлсульфидного катализатора" может включать в себя молекулярные или молекулярно диспергированные каталитические соединения. Термин "частицы диспергированного металлсульфидного катализатора" обычно исключает частицы сульфида металла и скопления частиц сульфида металла, размер которых превышает 1 мкм.

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

Термины "частицы остаточного катализатора" и "частицы остаточного диспергированного металл-

сульфидного катализатора" относятся к частицам катализатора, которые остаются в углеводородном продукте при перемещении из одной емкости в другую (например, из реактора гидропроцессинга в сепаратор и/или другой реактор гидропроцессинга). Частицы остаточного диспергированного металлсульфидного катализатора также могут оставаться в жидкой остаточной фракции после отделения углеводородного продукта в дистилляты и остаточную жидкость, например, путем горячего разделения, атмосферной дистилляции или вакуумной дистилляции.

Термин "кондиционированное сырье" означает углеводородное сырье, в которое был объединен и с которым был в достаточной мере смешан предшественник катализатора, так что после разложения предшественника катализатора и образования активного катализатора катализатор будет содержать частицы диспергированного металлсульфидного катализатора, образованные in situ внутри сырья.

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

Термин "интенсивность", по существу, относится к количеству энергии, которое подают на тяжелую нефть во время гидропроцессинга, и часто относится к рабочей температуре реактора гидропроцессинга (т.е. более высокая температура связана с более высокой степенью интенсивности; более низкая температура связана с более низкой степенью интенсивности) в комбинации с длительностью указанного воздействия температуры.

Повышенная степень интенсивности, по существу, увеличивает количество продуктов конверсии, производимых реактором гидропроцессинга, включая как желательные продукты, так и нежелательные продукты.

К желательным продуктам переработки относятся углеводороды с пониженной молекулярной массой, температурой кипения и удельным весом, которые могут включать в себя товарные продукты, такие как нафта, дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, воск, нефтяное топливо и т.п. К другим желательным продуктам переработки относятся высококипящие углеводороды, которые могут быть подвергнуты дополнительной обработке с использованием традиционных процессов переработки и/или дистилляции. Другим примером желательного продукта переработки является кубовый продукт достаточного качества, пригодный для использования в качестве нефтяного топлива.

К нежелательным продуктам переработки относятся кокс, отложения, металлы и другие твердые материалы, которые могут осаждаться на оборудовании гидропроцессинга и приводить к засорению, например, на внутренних компонентах реакторов, сепараторах, фильтрах, трубах, колоннах, теплообменниках и гетерогенных катализаторах. Нежелательные продукты переработки также могут относиться к неконвертированному остатку, который остается после дистилляции, например, остаткам атмосферной колонны ("ОАК") или остаткам вакуумной колонны ("ОВК"), в частности, те, которые имеют слишком низкое качество, чтобы быть полезными в качестве нефтяного топлива или для другого требуемого применения. Сведение к минимуму нежелательных продуктов переработки снижает засорение и время простоя оборудования, необходимое для очистки оборудования. Тем не менее, может существовать желательное количество неконвертированного остатка, чтобы находящееся ниже по ходу сепарационное оборудование функционировало надлежащим образом и/или чтобы обеспечить жидкую транспортную среду для хранения кокса, отложений, металлов и других твердых материалов, которые в противном случае могли бы осаждаться на оборудовании и засорить его, но которые могут быть выведены с помощью имеющегося остатка.

В дополнение к температуре "интенсивность" может быть связана с одним или обоими из "конверсии" и "производительности". То, будет ли повышение степени интенсивности включать повышение конверсии и/или увеличение или уменьшение производительности, может зависеть от качества сырья из тяжелой нефти и/или массового соотношения в общей системе гидропроцессинга. Например, если требуется переработать большее количество загружаемого материала и/или обеспечить большее количество материала для находящегося ниже по ходу оборудования, повышенная интенсивность может в первую очередь включать увеличение производительности без необходимости увеличения степени превращения. Это может включать в себя случай, когда фракции кубовых остатков (ОАК и/или ОВК) продаются в виде нефтяного топлива, а повышение конверсии без увеличения производительности могло бы уменьшить количество данного продукта. В случае, когда требуется увеличить соотношение обогащенных материалов к фракциям кубовых остатков, может быть желательно главным образом увеличить конверсию без необходимости увеличения производительности. В случаях, когда качество тяжелой нефти, вводимой в реактор гидропроцессинга, колеблется, может быть желательно избирательно увеличивать или уменьшать одно или оба из конверсии и производительности, чтобы поддерживать требуемое соотношение обогащенных материалов к фракциям кубовых остатков и/или требуемое абсолютное количество или абсолютные количества получаемого конечного продукта (получаемых конечных продуктов).

Термины "конверсия" и "степень превращения" относятся к относительному содержанию, часто

выраженному в процентах, тяжелой нефти, которую перерабатывают в материалы с более низкой температурой кипения и/или с более низкой молекулярной массой. Конверсия выражается в процентах от исходного содержания остатка (т.е. компонентов с температурой кипения больше определенной граничной температуры отделения дистилляционной фракции), которое перерабатывается в продукты с температурой кипения ниже определенной граничной температуры отделения фракции. Определение граничной температуры отделения дистилляционной фракции может варьироваться и может номинально включать 524°C (975°F), 538°C (1000°F), 565°C (1050°F) и т.п. Его можно измерить путем анализа дистилляции потоков сырья и продуктов для определения концентрации компонентов с температурой кипения выше определенной граничной температуры отделения фракции. Степень превращения выражается как (F-P)/F, где F представляет собой количество кубовых остатков в объединенных потоках поступающего материала, а P представляет собой количество в объединенных потоках продукта, при этом как содержание кубовых остатков как в поступающем материале, так и в продукте основано на одном и том же определении граничной температуры отделения фракции. Количество кубовых остатков наиболее часто определяется на основании массы компонентов с температурой кипения больше определенной граничной температуры отделения фракции, а также могут использоваться волюметрические или молярные определения.

Конверсия асфальтенов может отличаться от конверсии сырья из тяжелой нефти в целом. Для целей данного изобретения пригодное определение конверсии асфальтенов основано на количестве асфальтенов в свежем сырье и может быть определено следующим уравнением, что приводит к получению дробной доли от 0 до 1, которая может быть преобразована в процент путем умножения на 100:

Конв.=[асф.(свежее сырье)-асф.(продукты)]/асф.(свежее сырье).

Содержание асфальтенов в рециркуляционном потоке является внутренним по отношению к процессу. Когда конверсия асфальтенов слишком мала по сравнению с конверсией большого количества тяжелой нефти в целом, может происходить нарастание рециркулирующих асфальтенов.

Термин "производительность" относится к количеству загружаемого материала, который вводят в реактор гидропроцессинга, в зависимости от времени. Производительность может выражаться в объемометрических единицах, например в баррелях в сутки, или в массовых единицах, например в метрических тоннах в час. При обычном использовании производительность определяется как масса или скорость подачи с объемной дозировкой только самого сырья для тяжелой нефти (например, остатки вакуумной колонны и т.п.). Данное определение, как правило, не включает в себя количества разбавителей или других компонентов, которые иногда могут быть включены в общее сырье, подаваемое в устройство гидропереработки, хотя может быть использовано и определение, включающее в себя указанные другие компоненты.

"Скорость производства продуктов конверсии" представляет собой абсолютную скорость, которая может выражаться в объемометрических единицах, например в баррелях в сутки, или в массовых единицах, например в метрических тоннах в час. Не следует путать "скорость производства продуктов конверсии" с выпуском продукции или эффективностью, которые иногда ошибочно называют "скоростью" (например, скорость производства на единицу скорости подачи или скорость производства на единицу конвертированного сырья). Следует понимать, что фактические числовые значения как первоначальной скорости производства продуктов конверсии, так и увеличенной скорости производства продуктов конверсии характерны для отдельных производственных объектов и зависят от производительности этих объектов. Таким образом, вполне допустимо сравнивать скорость производства рассматриваемого устройства или объекта до и после усовершенствования, но не допустимо сравнивать с другим устройством или объектом, сооруженным с другой производительностью.

II. Реакторы и системы гидропроцессинга в кипящем слое

На фиг. 2A-2D схематически представлены не имеющие ограничительного характера примеры реакторов и систем гидропроцессинга в кипящем слое, используемых для гидропроцессинга углеводородных сырьевых материалов, таких как тяжелая нефть, которые можно обогатить для применения двухкомпонентной каталитической системы в соответствии с данным изобретением. Следует понимать, что приведенные в качестве примера реакторы и системы гидропроцессинга в кипящем слое могут включать в себя промежуточную сепарацию, комплексную гидрообработку и/или комплексный гидрокрекинг.

На фиг. 2A схематически представлен реактор 10 гидропроцессинга в кипящем слое, используемый в системе гидрокрекинга LC-Fining, разработанной компанией C-E Lummus. Реактор 10 кипящего слоя содержит впускное отверстие 12 вблизи дна, через которое вводят сырье 14 и сжатый водородный газ 16, и выпускное отверстие 18 в верхней части, через которое извлекают материал 20, полученный путем гидропроцессинга.

Реактор 10 дополнительно содержит расширенную содержащую зону 22 катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 24, который удерживается в расширенном или псевдоожиженном состоянии по отношению к силе тяжести путем перемещения вверх жидких углеводородов и газа (схематически показаны в виде пузырьков 25) через реактор 10 кипящего слоя. Нижний конец расширенной зоны 22 катализатора определен распределительной решетчатой пластиной 26, которая отделяет расширенную зону 22 катализатора от нижней зоны 28, не содержащей гетерогенный катализатор, расположенной ме-

жду нижней частью реактора 10 кипящего слоя и распределительной решетчатой пластиной 26. Распределительная решетчатая пластина 26 выполнена с возможностью равномерного распределения водородного газа и углеводородов по всему реактору и предотвращения падения гетерогенного катализатора 24 под действием силы тяжести в нижнюю зону 28, не содержащую гетерогенный катализатор. Верхний конец расширенной зоны 22 катализатора находится на высоте, при которой направленная вниз сила тяжести начинает равняться или превышать силу подъема перемещающегося вверх сырья и газа через реактор 10 кипящего слоя по мере достижения гетерогенным катализатором 24 заданного уровня расширения или разделения. Вышеуказанная расширенная зона 22 катализатора представляет собой верхнюю зону 30, не содержащую гетерогенный катализатор.

Углеводороды и другие материалы внутри реактора 10 кипящего слоя постоянно рециркулируют с верхней зоны 30, не содержащей гетерогенный катализатор, в нижнюю зону 28, не содержащую гетерогенный катализатор, посредством канала 32 для рециркуляции, расположенного по центру реактора 10 кипящего слоя, соединенного с эбуляционным насосом 34 в нижней части реактора 10 кипящего слоя. В верхней части канала 32 для рециркуляции находится воронкообразная рециркуляционная чаша 36, через которую подается сырье с верхней зоны 30, не содержащей гетерогенный катализатор. Материал, вытягиваемый вниз по каналу 32 рециркуляции, поступает в нижнюю зону 28, не содержащую катализатор, а затем проходит вверх через распределительную решетчатую пластину 26 в расширенную зону 22 катализатора, где он смешивается со свежедобавленным сырьем 14 и водородным газом 16, поступающим в реактор 10 кипящего слоя через впускное отверстие 12. Постоянная циркуляция смешанных материалов вверх через реактор 10 кипящего слоя преимущественно поддерживает гетерогенный катализатор 24 в расширенном или псевдоожиженном состоянии в пределах расширенной зоны 22 катализатора, сводит к минимуму образование каналов, управляет скоростями реакций и сохраняет тепло, высвобождаемое экзотермическими реакциями гидрогенизации, на безопасном уровне.

Свежий гетерогенный катализатор 24 вводится в реактор 10 кипящего слоя, например в расширенную зону 22 катализатора, через впускную трубку 38 для катализатора, которая проходит через верхнюю часть реактора 10 кипящего слоя непосредственно в расширенную зону 22 катализатора. Отработанный гетерогенный катализатор 24 извлекается из расширенной зоны 22 катализатора через трубку 40 для извлечения катализатора, которая проходит от нижнего конца расширенной зоны 22 катализатора через распределительную решетчатую пластину 26 и нижнюю часть реактора 10 кипящего слоя. Следует понимать, что трубка 40 для извлечения катализатора не может разграничивать между полностью отработанным катализатором, частично отработанным, но активным катализатором и свежедобавленным катализатором, так что из реактора 10 кипящего слоя обычно извлекается случайное распределение гетерогенного катализатора 24 в качестве "отработанного" катализатора.

Обогащенный углеводородный материал 20, извлеченный из реактора 10 кипящего слоя, можно ввести в сепаратор 42 (например, горячий сепаратор, промежуточный сепаратор с перепадом давления, атмосферную дистилляционную колонну или вакуумную дистилляционную колонну). Сепаратор 42 отделяет одну или более летучих фракций (или дистиллятов) 46 от нелетучих фракций (или жидкости) 48.

На фиг. 2B схематически проиллюстрирован реактор 110 кипящего слоя, используемый в системе гидрокрекинга "H-Oil", разработанной компанией Hydrocarbon Research Incorporated и в настоящее время используемой по лицензии компании Axens. Реактор 110 кипящего слоя содержит впускное отверстие 112, через которое вводят сырье 114 из тяжелой нефти и сжатый водородный газ 116, и выпускное отверстие 118, через которое извлекают обогащенный углеводородный материал 120. Расширенная зона 122 катализатора, содержащая гетерогенный катализатор 124, ограничена распределительной решетчатой пластиной 126, которая отделяет расширенную зону 122 катализатора от нижней зоны 128, не содержащей катализатор, между нижней частью реактора 110 и распределительной решетчатой пластиной 126, а также верхним концом 129, который определяет приблизительную границу между расширенной зоной 122 катализатора и верхней зоной 130, не содержащей катализатор. Пунктирная линия 131 границы схематически иллюстрирует приблизительный уровень гетерогенного катализатора 124, когда он не находится в расширенном или псевдоожиженном состоянии.

Материалы непрерывно рециркулируют внутри реактора 110 кипящего слоя через канал 132 для рециркуляции, соединенный с эбуляционным насосом 134, расположенным за пределами реактора 110. Материалы извлекаются через воронкообразную рециркуляционную чашу 136 из верхней зоны 130, не содержащей катализатор. Рециркуляционная чаша 136 имеет форму спирали, что позволяет отделять водородные пузырьки 125 от рециркулята 132 для предотвращения кавитации эбуляционного насоса 134. Рециркулят 132 поступает в нижнюю зону 128, не содержащую катализатор, где он смешивается со свежим сырьем 116 и водородным газом 118, и смесь проходит через распределительную решетчатую пластину 126 в расширенную зону 122 катализатора. Свежий катализатор 124 вводят в расширенную зону 122 катализатора через впускную трубку 137 для катализатора, а отработанный катализатор 124 извлекают из расширенной зоны 122 катализатора через выпускную трубку 140 для катализатора.

Основное различие между реактором 110 кипящего слоя "H-Oil" и реактором 10 кипящего слоя "LC-Fining" состоит в местоположении эбуляционного насоса. Эбуляционный насос 134 в реакторе 110 "H-Oil" размещен за пределами реакционной камеры. Рециркулирующее сырье вводят через рециркуля-

ционное отверстие 141 в нижней части реактора 110. Рециркуляционное отверстие 141 содержит распределитель 143, который способствует равномерному распределению материалов по зоне 128, не содержащей катализатор. Проиллюстрировано, что обогащенный углеводородный материал 120 направляется в сепаратор 142 (например, горячий сепаратор, промежуточный сепаратор с перепадом давления, атмосферную дистилляционную колонну или вакуумную дистилляционную колонну), который отделяет одну или более летучих фракций (или дистиллятов) 146 от нелетучей фракции (или жидкости) 148.

На фиг. 2C схематически проиллюстрирована система 200 гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, содержащая множество реакторов кипящего слоя. Система 200 гидропроцессинга, примером которой является устройство гидропроцессинга "LC-Fining" или "H-Oil", может содержать три реактора 210 кипящего слоя, расположенных последовательно, для обогащения сырья 212. Сырье 212 из уравнительного резервуара 214 нагнетают под давлением, предварительно нагревают и вводят в первый реактор 210a кипящего слоя вместе с водородным газом 216, оба из которых перед вводом в реактор пропускают через соответствующие нагреватели. Обогащенный углеводородный материал 220a из первого реактора 210a кипящего слоя вводят вместе с дополнительным водородным газом 216 во второй реактор 210b кипящего слоя. Обогащенный углеводородный материал 220b из второго реактора 210b кипящего слоя вводят вместе с дополнительным водородным газом 216 в третий реактор 210c кипящего слоя.

Следует понимать, что один или более промежуточных сепараторов (не показаны) необязательно могут быть расположены между первым и вторым реакторами 210a, 210b кипящего слоя и/или вторым и третьим реакторами 210b, 210c кипящего слоя для удаления низкокипящих фракций и газов из нелетучих фракций, содержащих жидкие углеводороды и частицы остаточного диспергированного металлсульфидного катализатора. Может быть желательно удалить низкокипящие алканы, такие как гексаны и гептаны, которые являются ценными топливными продуктами, но плохими растворителями для асфальтенов. Удаление летучих материалов между множеством реакторов улучшает производство ценных продуктов и повышает растворимость асфальтенов в жидком углеводородном материале, подаваемом в расположенный(е) ниже по потоку реактор(ы). И то, и другое повышает эффективность всей системы гидропроцессинга.

Обогащенный углеводородный материал 220c из третьего реактора 210c кипящего слоя подают в высокотемпературный сепаратор 242a, который разделяет летучие и нелетучие фракции. Летучая фракция 246a проходит через теплообменник 250, который удаляет тепло, которое используется для подогрева водородного газа 216 перед его подачей в первый реактор 210a кипящего слоя. Несколько охлажденную летучую фракцию 246a направляют в среднетемпературный сепаратор 242b, который отделяет оставшуюся летучую фракцию 246b от полученной жидкой фракции 248b, которая образуется в результате охлаждения теплообменником 250. Оставшуюся летучую фракцию 246b направляют 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 низкотемпературный сепаратор 242d, который отделяет водородосодержащий газ 252d от дегазированной жидкой фракции 248d, которая вместе с дегазированной жидкой фракцией 248c из низкотемпературного сепаратора 242c направляется в хвостовую систему 260, которая содержит одну или более дистилляционных колонн, включая вакуумную дистилляционную колонну, где материалы подвергаются фракционированию с получением продуктов 262 и рециркуляционного потока кубовых остатков 264 вакуумной колонны. Рециркулируемый поток кубовых остатков 264 вакуумной колонны может содержать некоторые или все кубовые остатки вакуумной колонны, произведенные хвостовой системой 260, причем часть кубовых остатков вакуумной колонны необязательно удаляется в виде продуктов 262 и не рециркулирует.

Газообразную фракцию 252c из низкотемпературного сепаратора 242c очищают с получением отходящего газа, продувочного газа и водородного газа 216. Водородный газ 216 сжимают, смешивают с подпитанным водородным газом 216a и либо пропускают через теплообменник 250 и вводят в первый реактор 210a кипящего слоя вместе с сырьем 216, либо вводят непосредственно во второй и третий реакторы 210b и 210b кипящего слоя.

На фиг. 2D схематически проиллюстрирована система 200 гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, которая содержит множество реакторов кипящего слоя и аналогична системе, проиллюстрированной на фиг. 2C, но на которой показан промежуточный сепаратор 221, расположенный между вторым и третьим реакторами 210b, 210c (хотя промежуточный сепаратор 221 (или другой сепаратор) может быть расположен между первым и вторым реакторами 210a, 210b). Как проиллюстрировано, поток, выходящий из реактора 210b второй ступени, поступает в промежуточный сепаратор 221, который может представлять собой высокотемпературный сепаратор высокого давления. Жидкая фракция из сепаратора 221 объединяется с частью рециркулирующего водорода из линии 216, а затем поступает в реактор 210c третьей ступени. Паровая фракция из промежуточного сепаратора 221 обходит реактор 210c третьей ступени, смешивается с потоком, выходящим из реактора 210c третьей ступени, а затем проходит в высокотемпературный сепаратор 242a высокого давления.

Это позволяет более легким и более насыщенным компонентам, образованным на первых двух сту-

пенях реакторов, обходить реактор 210c третьей ступени. Преимущества данного процесса следующие: (1) снижение паровой нагрузки на реактор третьей ступени, что увеличивает использование объема реактора третьей ступени для переработки оставшихся тяжелых компонентов, и (2) снижение концентрации компонентов "антирастворителя" (насыщенных веществ), которые могут нарушать устойчивость (например, осаждать) асфальтенов в реакторе 210c третьей ступени.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения системы гидропроцессинга выполнены с возможностью и эксплуатируются для стимуляции реакций гидрокрекинга, а не менее интенсивных реакций гидропроцессинга, таких как гидрообработка. Гидрокрекинг включает в себя разрушение углерод-углеродных молекулярных связей, например уменьшение молекулярной массы более крупных углеводородных молекул и/или раскрытие цикла ароматических соединений. С другой стороны, гидрообработка преимущественно включает в себя гидрогенизацию ненасыщенных углеводородов с минимальным или отсутствующим разрушением углерод-углеродных молекулярных связей.

Для стимулирования реакций гидрокрекинга, а не просто реакций гидрообработки, реактор(ы) гидропроцессинга предпочтительно работает(ют) при температуре в диапазоне от около 399°C (750°F) до около 460°C (860°F), более предпочтительно в диапазоне от около 416°C (780°F) до около 443°C (830°F), предпочтительно работает(ют) под давлением в диапазоне от около 6,9 МПа (1000 фунтов/кв. дюйм изб. давления) до около 20,7 МПа (3000 фунтов/кв. дюйм изб. давления), более предпочтительно в диапазоне от около 10,3 МПа (1500 фунтов/кв. дюйм изб. давления) до около 17,2 МПа (2500 фунтов/кв. дюйм изб. давления) и предпочтительно работает(ют) при объемной скорости (например, часовой объемной скорости жидкости (LHSV), определяемой как соотношение подаваемого объема к объему реактора в час) в диапазоне от около 0,05 до около 0,45 $ч^{-1}$, более предпочтительно в диапазоне от около 0,1 до около 0,35 $ч^{-1}$.

Разница между гидрокрекингом и гидрообработкой также может быть выражена в единицах конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к существенной конверсии высококипящих углеводородов в низкокипящие углеводороды, в то время как при гидрообработке этого нет). Системы гидропроцессинга, описанные в настоящем документе, могут приводить к конверсии кубовых остатков, составляющей от около 40 до около 95%, предпочтительно от около 55 до около 90%.

Предпочтительный диапазон конверсии обычно зависит от типа сырья из-за различий в трудностях при обработке различных сырьевых материалов. В некоторых случаях конверсия может оставаться на том же уровне или может быть по меньшей мере приблизительно на 5% выше, предпочтительно по меньшей мере приблизительно на 10% выше по сравнению с работой реактора кипящего слоя перед усовершенствованием для использования двухкомпонентной каталитической системы, как описано в настоящем документе.

III. Усовершенствование реактора гидропроцессинга в кипящем слое

На фиг. 3A, 3B, 3C и 3D представлены блок-схемы, иллюстрирующие приведенные в качестве примера способы усовершенствования реактора кипящего слоя для обеспечения рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга, например, вакуумных остатков.

На фиг. 3A представлена блок-схема, иллюстрирующая приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя с рециркуляцией вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов, включающий: (1) функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях, необязательно с рециркуляцией вакуумных остатков и нарастанием рециркулирующих асфальтенов; (2) добавление или формирование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц дисперсного металлсульфидного катализатора; (3) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы для гидропроцессинга тяжелой нефти для получения углеводородных продуктов; (4) подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и (5) рециркуляцию по меньшей мере части вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в усовершенствованный реактор кипящего слоя без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора (например, вакуумные остатки).

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения гетерогенный катализатор, используемый при первоначальной работе реактора кипящего слоя в исходных условиях, представляет собой коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторах кипящего слоя. Для достижения максимальной эффективности исходные условия работы реактора преимущественно находятся на уровне, на котором образование отложений и засорение оборудования сохраняются в допустимых пределах. Предпринимались попытки увеличить абсолютную конверсию тяжелой нефти и асфальтенов, а также увеличить общее производство согласованных продуктов путем рециркуляции вакуумных остатков в реактор кипящего слоя. Хотя рециркуляция вакуумных остатков может теоретически работать, она

часто приводит к нарастанию рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга, что увеличивает риск засорения оборудования, нередко требуя более частого отключения и очистки реактора гидропроцессинга и связанного с ним оборудования, такого как трубы, колонны, нагреватели, теплообменники, гетерогенные катализаторы и/или сепарационное оборудование.

Для обеспечения более эффективной рециркуляции вакуумных остатков и устранения или уменьшения нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга усовершенствуют реактор кипящего слоя для использования двухкомпонентной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и частицы диспергированного металлсульфидного катализатора. Работа усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы позволяет рециркулировать вакуумные остатки без нарастания рециркулирующих асфальтенов или даже без снижения количества асфальтенов в вакуумных остатках даже при одной или более из более интенсивной конверсии, более высокой температуры и/или более высокой производительности по сравнению с исходными условиями. Это приводит к меньшему засорению оборудования и менее частым отключениям и очистке, чем при рециркуляции вакуумных остатков с нарастанием рециркулирующих асфальтенов.

Частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут быть получены отдельно, а затем добавлены в реактор кипящего слоя, который вместе с гетерогенным катализатором образует двухкомпонентную каталитическую систему.

В качестве альтернативного или дополнительного варианта по меньшей мере часть частиц диспергированного металлсульфидного катализатора может быть произведена in situ внутри реактора кипящего слоя. Дополнительные сведения о частицах диспергированного металлсульфидного катализатора и о том, как они образуются, приведены ниже.

На фиг. 3B представлена блок-схема, иллюстрирующая другой приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для обеспечения рециркуляции вакуумных остатков при повышенной конверсии без нарастания рециркулирующих асфальтенов, включающий: (1) функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях, необязательно с рециркуляцией вакуумных остатков и нарастанием рециркулирующих асфальтенов; (2) добавление или формирование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц дисперсного металлсульфидного катализатора; (3) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы для гидропроцессинга тяжелой нефти с получением углеводородных продуктов при более высокой конверсии в сравнении с исходными условиями; (4) подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и (5) рециркуляцию по меньшей мере части вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в усовершенствованный реактор кипящего слоя без нарастания рециркулирующих асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора (например, вакуумные остатки).

На фиг. 3C представлена блок-схема, иллюстрирующая другой приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для обеспечения рециркуляции вакуумных остатков при аналогичной конверсии и уменьшенных количествах асфальтенов, включающий: (1) функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях, необязательно с рециркуляцией вакуумных остатков и нарастанием рециркулирующих асфальтенов; (2) добавление или формирование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц дисперсного металлсульфидного катализатора; (3) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы для гидропроцессинга тяжелой нефти с получением углеводородных продуктов при аналогичной конверсии в сравнении с исходными условиями; (4) подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и (5) рециркуляцию по меньшей мере части вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в усовершенствованный реактор кипящего слоя с уменьшенным количеством асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора (например, вакуумные остатки).

На фиг. 3D представлена блок-схема, иллюстрирующая другой приведенный в качестве примера способ усовершенствования реактора кипящего слоя для обеспечения рециркуляции вакуумных остатков при более высокой конверсии и уменьшенных количествах асфальтенов, включающий: (1) функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях, необязательно с рециркуляцией вакуумных остатков и нарастанием рециркулирующих асфальтенов; (2) добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора

кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц диспергированного металлсульфидного катализатора; (3) функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы для гидропроцессинга тяжелой нефти с получением углеводородных продуктов при более высокой конверсии в сравнении с исходными условиями; (4) подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и (5) рециркуляцию по меньшей мере части вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в усовершенствованный реактор кипящего слоя с уменьшенным количеством асфальтенов в системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора (например, вакуумные остатки).

В некоторых вариантах осуществления изобретения скорость производства продуктов конверсии может быть увеличена при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и рециркуляции вакуумных остатков по меньшей мере одним из следующих способов: (i) более высокая температура и более высокая конверсия при той же или аналогичной производительности, что и при работе в исходных условиях; (ii) более высокая температура и более высокая производительность при той же или аналогичной конверсии, что и при работе в исходных условиях; или (iii) более высокая температура, более высокая производительность и более высокая конверсия, чем при работе в исходных условиях.

В некоторых вариантах осуществления изобретения вакуумные остатки могут рециркулировать при коэффициенте рециркуляции от около 1 до около 50%, предпочтительно от около 5 до около 40% и более предпочтительно от около 10 до около 30%. Коэффициент рециркуляции может быть выражен в процентах, определяемых отношением рециркулирующего количества вакуумных остатков к количеству свежего сырья, либо в объемном, либо в массовом отношении. Эти процентные величины указывают скорость потока вакуумных остатков как объемный процент от скорости потока свежего сырья. Коэффициент рециркуляции также может быть легко преобразован в массовую долю в процентах, если известны плотности сырья и вакуумных остатков.

В некоторых вариантах осуществления изобретения производительность может быть увеличена по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% по сравнению с исходными условиями.

В некоторых вариантах осуществления изобретения конверсия может быть увеличена по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% по сравнению с исходными условиями.

В некоторых вариантах осуществления изобретения температуру можно увеличить по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C по сравнению с исходными условиями.

В некоторых вариантах осуществления изобретения после усовершенствования реактора кипящего слоя для использования двухкомпонентной каталитической системы и рециркуляции вакуумных остатков скорость засорения оборудования может снижаться по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению со скоростью засорения оборудования при работе в исходных условиях и/или при рециркуляции вакуумных остатков без усовершенствования для использования двухкомпонентной каталитической системы. В некоторых вариантах осуществления изобретения после усовершенствования для использования двухкомпонентной каталитической системы абсолютная конверсия асфальтенов в системе гидропроцессинга может быть ниже, такой же или даже выше, чем при работе реактора кипящего слоя в исходных условиях.

В некоторых вариантах осуществления изобретения концентрацию асфальтенов в усовершенствованном реакторе кипящего слоя можно снизить по меньшей мере примерно на 5%, предпочтительно по меньшей мере примерно на 10%, более предпочтительно по меньшей мере примерно на 20% по сравнению с концентрацией асфальтена в исходных условиях с рециркуляцией вакуумных остатков.

В некоторых вариантах осуществления изобретения частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут быть образованы in situ внутри всей массы сырья из тяжелой нефти, которое добавляют в реактор кипящего слоя. Этого можно добиться путем первоначального смешения предшественника катализатора со всей массой сырья из тяжелой нефти с образованием кондиционированного сырья и последующего нагревания кондиционированного сырья для разложения предшественника катализатора и инициирования или обеспечения реакции металла катализатора с серой и/или серосодержащими молекулами в тяжелой нефти и/или добавленными в тяжелую нефть с образованием частиц диспергированного металлсульфидного катализатора.

Предшественник катализатора может быть нефтерастворимым и иметь температуру разложения в диапазоне от около 100°C (212°F) до около 350°C (662°F), или в диапазоне от около 150°C (302°F) до около 300°C (572°F), или в диапазоне от около 175°C (347°F) до около 250°C (482°F). Приведенные в качестве примера предшественники катализатора включают металлоорганические комплексы или соединения, в частности, нефтерастворимые соединения или комплексы переходных металлов и органических кислот, имеющие температуру или интервал разложения, достаточный для того, чтобы избежать значи-

тельного разложения при смешении с сырьем из тяжелой нефти при подходящих условиях смешивания. При смешении предшественника катализатора с разбавителем углеводородного масла преимущество заключается в поддержании разбавителя при температуре, ниже которой происходит значительное разложение предшественника катализатора. Специалист в данной области техники, в соответствии с настоящим раскрытием изобретения, может выбрать температурный профиль смешения, который дает непосредственное смешение выбранной композиции предшественника без значительного разложения до образования частиц диспергированного металлсульфидного катализатора.

Приведенные в качестве примера предшественники катализаторов включают, но не ограничиваются ими, молибден-2-этилгексаноат, октаноат молибдена, нафтенат молибдена, нафтенат ванадия, октаноат ванадия, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил ванадия и пентакарбонил железа. Другие предшественники катализаторов включают в себя соли молибдена, содержащие множество катионных атомов молибдена и множество карбоксилатных анионов по меньшей мере из 8 атомов углерода и которые представляют собой по меньшей мере одну из: (a) ароматической, (b) алициклической или (c) разветвленной, ненасыщенной и алифатической цепей. 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 в себя карбоксилатные анионы, полученные из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанбутановой кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, гераниевой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты) и их комбинаций.

В других вариантах осуществления изобретения карбоксилатные анионы, подходящие для применения в получении нефтерастворимых, термически устойчивых соединений предшественников катализатора молибдена, получают из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанбутановой кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, гераниевой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты), 10-ундециленовой кислоты, додекановой кислоты и их комбинаций. Было обнаружено, что предшественники катализатора молибдена, полученные с помощью карбоксилатных анионов, полученных из вышеуказанных карбоновых кислот, обладают повышенной термической устойчивостью.

Предшественники катализатора с более высокой термической устойчивостью могут иметь первую температуру разложения более 210°C, более чем около 225°C, более чем около 230°C, более чем около 240°C, более чем около 275°C или более чем около 290°C. Такие предшественники катализатора могут иметь максимальную температуру разложения более 250°C, или более чем около 260°C, или более чем около 270°C, или более чем около 280°C, или более чем около 290°C, или более чем около 330°C.

Специалист в данной области техники, в соответствии с настоящим раскрытием изобретения, может выбрать температурный профиль смешения, который дает непосредственное смешение выбранной композиции предшественника без значительного разложения до образования частиц диспергированного металлсульфидного катализатора.

Поскольку в объеме данного изобретения находится прямое смешение предшественника катализатора с сырьем из тяжелой нефти, в таких случаях должно быть уделено внимание смешению компонентов в течение времени, достаточного для тщательного смешения предшественника катализатора с сырьем до того, как произойдет значительное разложение композиции предшественника. Например, в патенте США № 5578197 (Cyr et al.), описание которой включено в настоящий документ посредством ссылки, описан способ, в котором молибден-2-этилгексаноат смешивают с кубовыми остатками битума вакуумной колонны в течение 24 ч перед тем, как полученную смесь нагревают в реакторе с образованием каталитического соединения и осуществлением гидрокрекинга (см. столбец 10, строки 4-43). Хотя 24-часовое смешение в лабораторных экспериментальных условиях может быть полностью приемлемо, такое длительное время смешения делает некоторые промышленные операции чрезмерно дорогостоящими. Для обеспечения тщательного смешения предшественника катализатора в тяжелой нефти перед нагреванием с образованием активного катализатора, до нагревания кондиционированного сырья выполняют серию стадий смешения с использованием различных смесительных аппаратов. Они могут включать в себя один или более низкосдвиговых встроенных смесителей с последующим одним или более высокосдвиговыми смесителями, с последующей компенсационной емкостью и системой вокруг насоса, с последующим одним или более многоступенчатыми насосами высокого давления, используемыми для повышения давления в сырьевом потоке до его введения в реактор гидропроцессинга.

В некоторых вариантах осуществления изобретения кондиционированное сырье предварительно нагревают с помощью нагревательного аппарата перед входом в реактор гидропроцессинга с образованием по меньшей мере части частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти перед поступлением в реактор. В других вариантах осуществления изобретения кондиционированное сырье нагревают или дополнительно нагревают в реакторе гидпроцессинга с образованием по меньшей мере части частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти, в то время как оно находится в реакторе.

В некоторых вариантах осуществления изобретения частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут быть образованы в ходе многоэтапного процесса. Например, нефтерастворимую композицию предшественника катализатора можно предварительно смешать с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника. Примеры подходящих углеводородных разбавителей включают, но не ограничиваются ими, вакуумный газойль (номинальный диапазон кипения которого составляет 360-524°C (680-975°F)), декантированную нефть или циклированную нефть (номинальный диапазон кипения которой составляет 360-550°C (680-1022°F)) и газойль (номинальный диапазон кипения которого составляет 200-360°C (392-680°F)), часть сырья из тяжелой нефти и другие углеводороды, которые номинально кипят при температуре выше чем около 200°C.

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

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

Предшественник катализатора преимущественно смешивается с углеводородным разбавителем при температуре ниже температуры, при которой разлагается значительная часть композиции предшественника катализатора. Смешение можно проводить при температуре в диапазоне от около 25°C (77°F) до около 250°C (482°F), или в диапазоне от около 50°C (122°F) до около 200°C (392°F), или в диапазоне от около 75°C (167°F) до около 150°C (302°F), чтобы получить разбавленную смесь предшественника. Температура, при которой образуется разбавленная смесь предшественника, может зависеть от температуры разложения и/или других характеристик используемого предшественника катализатора и/или характеристик углеводородного разбавителя, таких как вязкость.

Предшественник катализатора предпочтительно смешивают с углеводородным нефтяным разбавителем в течение периода времени в диапазоне от около 0,1 с до около 5 мин, или в диапазоне от около 0,5 с до около 3 мин, или в диапазоне от около 1 с до около 1 мин. Фактическое время смешения зависит, по меньшей мере частично, от температуры (т.е. температуры, которая влияет на вязкость текучих сред) и интенсивности смешения. Интенсивность смешения зависит, по меньшей мере частично, от количества стадий, например, для находящегося в системе статического смесителя.

Предварительное смешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая затем смешивается с сырьем из тяжелой нефти, значительно способствует тщательному и равномерному смешиванию предшественника катализатора с сырьем, в частности за относительно короткий период времени, необходимый для крупномасштабных промышленных операций. Образование разбавленной смеси предшественника сокращает общее время смешения при (1) уменьшении или исключении различий в растворимости между более полярным предшественником катализатора и более гидрофобным сырьем из тяжелой нефти, (2) уменьшении или исключении различий в реологии между предшественником катализатора и сырьем из тяжелой нефти и/или (3) разрушении молекул предшественника катализатора с образованием растворенного вещества в углеводородном разбавителе, которое более легко диспергируется в сырье из тяжелой нефти.

Затем разбавленную смесь предшественника объединяют с сырьем из тяжелой нефти и смешивают в течение достаточного времени и таким образом, чтобы диспергировать предшественник катализатора во всей тяжелой нефти с образованием кондиционированного сырья, в котором предшественник катализатора тщательно смешан с тяжелой нефтью перед термическим разложением, и образованием частиц активного металлсульфидного катализатора. Для получения достаточного смешения предшественника катализатора в сырье из тяжелой нефти разбавленную смесь предшественника и сырье из тяжелой нефти преимущественно смешивают в течение периода времени в диапазоне от около 0,1 с до около 5 мин, или в диапазоне от около 0,5 с до около 3 мин, или в диапазоне от около 1 с до около 1 мин. Увеличение интенсивности и/или энергии сдвига способа смешения обычно сокращает время, необходимое для осуществления тщательного смешения.

Примеры смесительного устройства, которое можно использовать для проведения тщательного смешения предшественника катализатора и/или разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью, включают, но не ограничиваются этим, смешение с большим усилием сдвига, такое как смешение, создаваемое в емкости с пропеллерной или турбинной мешалкой; множество находящихся в системе статических смесителей; множество находящихся в системе статических смесителей в комбинации с находящимися в системе высокосдвиговыми смесителями; множество находящихся в системе статических смесителей в комбинации с находящимися в системе высокосдвиговыми смесителями с последующей компенсационной емкостью; комбинации вышеуказанного с последующими одним или более многоступенчатыми центробежными насосами и один или более многоступенчатых центробежных насосов. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения скорее непрерывное, чем периодическое смешение, может быть осуществлено с использованием высокомощных насосов, имеющих мно-

жественные камеры, в которых композиция предшественника катализатора и сырье из тяжелой нефти перемешиваются и смешиваются как часть самого процесса прокачивания насосом. Вышеуказанное смесительное устройство может быть также использовано для предварительного смешения, рассмотренного выше, в котором предшественник катализатора смешивается с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника катализатора.

В случае сырья из тяжелой нефти, которое является твердым или чрезвычайно вязким при комнатной температуре, такое сырье может быть преимущественно нагрето для того, чтобы размягчить его и создать сырье, имеющее достаточно низкую вязкость с тем, чтобы обеспечить хорошее смешение нефтерастворимого предшественника катализатора с композицией сырья. В общем снижение вязкости сырья из тяжелой нефти будет сокращать время, необходимое для осуществления тщательного и непосредственного смешения нефтерастворимой композиции предшественника катализатора с сырьем.

Сырье из тяжелой нефти и предшественник катализатора и/или разбавленную смесь предшественника преимущественно смешивают при температуре в диапазоне от около 25°C (77°F) до около 350°C (662°F), или в диапазоне от около 50°C (122°F) до около 300°C (572°F), или в диапазоне от около 75°C (167°F) до около 250°C (482°F) с получением кондиционированного сырья.

В случае, когда предшественник катализатора смешивают непосредственно с сырьем из тяжелой нефти без первоначального образования разбавленной смеси предшественников, может быть выгодным смешивать предшественник катализатора и сырье из тяжелой нефти в течение периода времени в диапазоне от около 0,2 с до около 10 мин, или в диапазоне от около 1 с до около 6 мин, или в диапазоне от около 2 с до около 2 мин. Кроме того, может быть полезным смешивать предшественник катализатора и сырье из тяжелой нефти при температуре ниже температуры, при которой разлагается значительная часть композиции предшественника катализатора.

В случае, когда предшественник катализатора предварительно смешивают с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которая после этого смешивается с сырьем из тяжелой нефти, допустимо, чтобы сырье из тяжелой нефти имело температуру разложения предшественника катализатора или превышало ее. В некоторых случаях углеводородный разбавитель экранирует отдельные молекулы предшественника катализатора и предотвращает их агломерацию с образованием более крупных частиц, временно изолирует молекулы предшественника катализатора от нагрева со стороны тяжелой нефти во время смешения и способствует достаточно быстрому диспергированию молекул предшественников катализатора во всем сырье из тяжелой нефти перед разложением для высвобождения металла. Кроме того, для освобождения сульфида водорода из серонесущих молекул в тяжелой нефти может потребоваться дополнительное нагревание сырья с образованием частиц металлсульфидного катализатора. Таким образом, постепенное разбавление предшественника катализатора обеспечивает высокий уровень дисперсии в сырье из тяжелой нефти, что приводит к образованию частиц металлсульфидного катализатора с высокой степенью диспергирования, даже если сырье находится при температуре выше температуры разложения предшественника катализатора.

После того как предшественник катализатора хорошо перемешивается в тяжелой нефти с получением кондиционированного сырья, эта композиция нагревается, вызывая разложение предшественника катализатора, что высвобождает из него металл катализатора, вызывая или обеспечивая реакцию металла катализатора с серой внутри и/или при добавлении к тяжелой нефти и образовывая частицы активного металлсульфидного катализатора. Металл из предшественника катализатора сначала может образовывать оксид металла, который затем вступает в реакцию с серой в тяжелой нефти с получением соединения сульфида металла, образующего конечный активный катализатор. В том случае, когда сырье из тяжелой нефти содержит достаточное или избыточное количество серы, конечный активный катализатор может быть образован in situ при нагревании сырья из тяжелой нефти до температуры, достаточной для высвобождения из него серы. В некоторых случаях сера может высвобождаться при той же температуре, при которой разлагается композиция предшественника. В других случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры.

В том случае, когда предшественник катализатора тщательно смешивается с сырьем из тяжелой нефти, по меньшей мере значительная часть высвободившихся ионов металла в значительной степени укрывается или экранируется от других ионов металла, так что они могут образовать молекулярно диспергированный катализатор при взаимодействии с серой с образованием металлсульфидного соединения. В других обстоятельствах может иметь место незначительная агломерация, результатом которой являются каталитические частицы коллоидного размера. Однако считается, что имеющее место тщательное смешение предшественника катализатора с сырьем перед термическим разложением предшественника катализатора дает отдельные каталитические молекулы в большей степени, чем коллоидные частицы. Простое смешивание при отсутствии достаточного смешения предшественника катализатора с сырьем обычно вызывает образование крупных агломерированных металлсульфидных соединений, которые имеют микронный размер или больше.

Для того чтобы образовать частицы диспергированного металлсульфидного катализатора, кондиционированное сырье нагревают до температуры в диапазоне от около 275°C (527°F) до около 450°C (842°F), или в диапазоне от около 310°C (590°F) до около 430°C (806°F), или в диапазоне от около 330°C

(626°F) до около 410°C (770°F).

Начальная концентрация металла катализатора в тяжелой нефти, обеспечиваемая частицами диспергированного металлсульфидного катализатора, может находиться в диапазоне от около 1 до около 500 ч/млн по массе сырья из тяжелой нефти, или в диапазоне от около 5 до около 300 ч/млн, или в диапазоне от около 10 до около 100 ч/млн. Катализатор может стать более концентрированным, когда летучие фракции удаляются из остаточной фракции. Рециркуляция вакуумных остатков может быть источником частиц диспергированного металлсульфидного катализатора, которые могут сохранять требуемую концентрацию в реакторе кипящего слоя с использованием меньшего количества предшественника катализатора, или она может увеличивать концентрацию частиц диспергированного металлсульфидного катализатора, что может способствовать гидропроцессингу дополнительных асфальтенов, обеспечиваемых рециркупируемыми вакуумными остатками.

В случае, когда сырье из тяжелой нефти содержит значительное количество асфальтеновых молекул, частицы диспергированного металлсульфидного катализатора могут предпочтительно ассоциироваться с асфальтеновыми молекулами или оставаться в непосредственной близости от них. Асфальтеновые молекулы могут иметь большее сродство с частицами металлсульфидного катализатора, поскольку асфальтеновые молекулы предпочтительно являются более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды, содержащиеся в тяжелой нефти. Поскольку частицы металлсульфидного катализатора имеют тенденцию к тому, чтобы быть очень гидрофильными, отдельные частицы или молекулы будут иметь тенденцию мигрировать к более гидрофильным остаткам или молекулам в сырье из тяжелой нефти.

Хотя высокополярная природа частиц металлсульфидного катализатора обуславливает или обеспечивает их ассоциацию с асфальтеновыми молекулами, существует общая несовместимость между высокополярными каталитическими соединениями и гидрофобной тяжелой нефтью, которая требует вышеупомянутого непосредственного или тщательного смешения композиции предшественника катализатора с тяжелой нефтью перед разложением и образованием частиц активного катализатора. Поскольку каталитические соединения металла являются высокополярными, они не могут эффективно диспергироваться в тяжелой нефти при их добавлении непосредственно к ней. В практическом плане образование более мелких частиц катализатора приводит к получению большего количества каталитических частиц, которые обеспечивают более равномерно распределенные каталитические центры во всей тяжелой нефти.

IV. Усовершенствованный реактор кипящего слоя

На фиг. 4 схематически проиллюстрирована приведенная в качестве примера усовершенствованная система 400 гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, которую можно использовать в раскрытых способах и системах. Система 400 гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора содержит усовершенствованный реактор 430 кипящего слоя и горячий сепаратор 404 (или другой разделитель, такой как дистилляционная колонна). Для создания усовершенствованного реактора 430 кипящего слоя предшественник 402 катализатора сначала предварительно смешивают с углеводородным разбавителем 404 в одном или более смесителях 406 с образованием смеси 409 предшественника катализатора. Смесь 409 предшественника катализатора добавляют к сырью 408 и смешивают с сырьем в одном или более смесителях 410 с образованием кондиционированного сырья 411. Для дополнительного смешения и диспергирования предшественника катализатора в кондиционированном сырье кондиционированное сырье подается в компенсационную емкость 412 с циркуляционным контуром 414.

Усовершенствованная система гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора содержит средства для добавления рециркулируемых вакуумных остатков 407. Точное место добавления может быть выбрано на основании конфигурации и/или потребностей конкретной системы гидропроцессинга. В некоторых вариантах осуществления изобретения рециркупируемые вакуумные остатки 407 могут быть добавлены в сырье 408 выше по потоку по меньшей мере от одного из одного или более смесителей 410, ниже по потоку по меньшей мере от одного из одного или более смесителей 410, в компенсационную емкость 412 или в циркуляционный контур 414. В некоторых вариантах осуществления изобретения рециркулируемые вакуумные остатки 407 могут быть добавлены во множестве мест.

Кондиционированное сырье из компенсационной емкости 412 нагнетают под давлением одним или более насосами 416, пропускают через предварительный нагреватель 418 и подают в реактор 430 кипящего слоя вместе со сжатым водородным газом 420 через впускное отверстие 436, расположенное в или вблизи нижней части реактора 430 кипящего слоя. Материал 426 тяжелой нефти в реакторе 430 кипящего слоя содержит частицы диспергированного металлсульфидного катализатора, схематически показанные как частицы 424 катализатора.

Сырье 408 из тяжелой нефти может содержать любое требуемое сырье ископаемого топлива и/или его фракцию, включая, но не ограничиваясь этим, одно или более из следующего: тяжелая сырая нефть, нефтепесчаный битум, остатки бочковых фракций сырой нефти, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, каменноугольный деготь, сжиженный уголь и другие остаточные фракции. В некоторых вариантах осуществления изобретения сырье 408 из тяжелой нефти может содержать значительную фракцию высококипящих углеводородов (т.е. номинально при 343°C (650°F) или выше, в частности, номинально при 524°C (975°F) или выше) и/или асфальтенов. Асфальтены представ-

ляют собой сложные углеводородные молекулы, которые имеют относительно низкое соотношение водорода к углероду, которое 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 высокое содержание серы и азота, которое дает сырая нефть или остаток вакуумных кубовых остатков, и она может также содержать более высокие концентрации углеродобразующих соединений (т.е. которые образуют предшественники кокса и осадок).

Реактор 430 кипящего слоя дополнительно содержит расширенную зону 442 катализатора, содержащую гетерогенный катализатор 444. Нижняя зона 448, не содержащая гетерогенный катализатор, расположена ниже расширенной зоны 442 катализатора, а верхняя зона 450, не содержащая гетерогенный катализатор, расположена выше расширенной зоны 442 катализатора. Частицы 424 диспергированного металлсульфидного катализатора диспергированы по всему материалу 426 в реакторе 430 кипящего слоя, в том числе в расширенной зоне 442 катализатора, зонах 448, 450, 452, не содержащих гетерогенный катализатор, таким образом, будучи доступными для содействия реакциям обогащения внутри зон, которые представляют собой зоны, не содержащие катализатор, в реакторе кипящего слоя до его усовершенствования с включением двухкомпонентной каталитической системы.

Для стимулирования реакций гидрокрекинга, а не просто реакций гидрообработки, реактор(ы) гидропроцессинга предпочтительно работает(ют) при температуре в диапазоне от около 399°C (750°F) до около 460°C (860°F), более предпочтительно в диапазоне от около 416°C (780°F) до около 443°C (830°F), предпочтительно работает(ют) под давлением в диапазоне от около 6,9 МПа (1000 фунтов/кв. дюйм изб. давления) до около 20,7 МПа (3000 фунтов/кв. дюйм изб. давления), более предпочтительно в диапазоне от около 10,3 МПа (1500 фунтов/кв. дюйм изб. давления) до около 17,2 МПа (2500 фунтов/кв. дюйм изб. давления) и предпочтительно работает(ют) при объемной скорости (LHSV), в диапазоне от около 0,05 $ч^{-1}$ до около 0,45 $ч^{-1}$, более предпочтительно в диапазоне от около 0,1 $ч^{-1}$ до около 0,35 $ч^{-1}$. Разница между гидрокрекингом и гидрообработкой также может быть выражена в единицах конверсии кубовых остатков (при этом гидрокрекинг приводит к существенной конверсии высококипящих углеводородов в низкокипящие углеводороды, в то время как при гидрообработке этого нет). Системы гидропроцессинга, описанные в настоящем документе, могут приводить к конверсии кубовых остатков в диапазоне от около 40 до около 95%, предпочтительно в диапазоне от около 55 до около 90%. Предпочтительный диапазон конверсии обычно зависит от типа сырья из-за различий в трудностях при обработке различных сырьевых материалов. Обычно конверсия будет по меньшей мере приблизительно на 5% выше, предпочтительно по меньшей мере приблизительно на 10% выше по сравнению с работой реактора кипящего слоя перед усовершенствованием для использования двухкомпонентной каталитической системы, как описано в настоящем документе.

Материал 426 в реакторе 430 кипящего слоя непрерывно рециркулирует с верхней зоны 450, не содержащей гетерогенный катализатор, в нижнюю зону 448, не содержащую гетерогенный катализатор, посредством канала 452 для рециркуляции, соединенного с эбуляционным насосом 454. В верхней части канала 452 для рециркуляции находится воронкообразная рециркуляционная чаша 456, через которую с верхней зоны 450, не содержащей гетерогенный катализатор, подается материал 426.

Рециркулированный материал 426 смешивается со свежим кондиционированным сырьем 411 и водородным газом 420.

Свежий гетерогенный катализатор 444 вводят в реактор 430 кипящего слоя через впускную трубку 458 для катализатора, а отработанный гетерогенный катализатор 444 извлекают через трубку 460 для извлечения катализатора. В то время как трубка 460 для извлечения катализатора не может различать между полностью отработанным катализатором, частично отработанным, но активным катализатором и свежим катализатором, наличие частиц 424 диспергированного металлсульфидного катализатора обеспечивает дополнительную каталитическую активность внутри расширенной зоны 442 катализатора, канала 452 для рециркуляции, а также нижней и верхней зон 448, 450, не содержащих гетерогенный катализатор. Добавление водорода к углеводородам помимо гетерогенного катализатора 444 сводит к минимуму образование отложений и предшественников кокса, которые часто отвечают за деактивацию гетерогенного катализатора.

Реактор 430 кипящего слоя дополнительно содержит выпускное отверстие 438 в верхней части или вблизи нее, через которое извлекают конвертированный материал 440.

Конвертированный материал 440 вводят в горячий сепаратор или дистилляционную колонну 4 04. Горячий сепаратор или дистилляционная колонна 404 отделяет одну или более летучих фракций 405, которая(ые) извлекается(ются) из верхней части горячего сепаратора 404, от остаточной фракции 407, которая извлекается из нижней части горячего сепаратора или дистилляционной колонны 404. Остаточная фракция 407 содержит частицы остаточного металлсульфидного катализатора, схематически показанные как частицы 424 катализатора. При необходимости по меньшей мере часть остаточной фракции 407 может быть рециркулирована обратно в реактор 430 кипящего слоя с образованием части загружаемого материала и подачей дополнительных частиц металлсульфидного катализатора. В качестве альтер-

нативного варианта остаточная фракция 407 может быть дополнительно обработана с помощью технологического оборудования, расположенного ниже по потоку, такого как другой реактор кипящего слоя. В этом случае сепаратор 404 может представлять собой промежуточный сепаратор.

В некоторых вариантах осуществления изобретения работа усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может приводить к такому же или меньшему засорению оборудования по сравнению с работой реактора кипящего слоя в исходных условиях с использованием только гетерогенного катализатора, а не двухкомпонентной каталитической системы. Например, скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к частым остановкам теплообменника и/или остановкам дистилляционной колонны для очистки, которые такие же или меньше, чем при работе реактора кипящего слоя в исходных условиях.

В качестве дополнительного или альтернативного варианта скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к частым изменениям или очистке фильтров и фильтров грубой очистки, которые такие же или меньше, чем при работе реактора кипящего слоя в исходных условиях.

В качестве дополнительного или альтернативного варианта скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к частым переключениям на резервные теплообменники, которые являются аналогичными или меньшими, чем при первоначальной работе реактора кипящего слоя.

В качестве дополнительного или альтернативного варианта скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к снижению температур обшивки оборудования, выбранного из одного или более теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн, по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

В качестве дополнительного или альтернативного варианта скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к снижению температур металла печной трубы, по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

В качестве дополнительного или альтернативного варианта, скорость засорения оборудования при работе усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и с рециркуляцией вакуумных остатков может привести к уменьшению скорости увеличения расчетных факторов сопротивления засорению теплообменников, по сравнению с первоначальной работой реактора кипящего слоя.

V. Экспериментальные исследования и результаты

Была проведена серия экспериментов с использованием двухступенчатой лабораторной установки с кипящим слоем катализатора. Эти испытания включали как отсутствие рециркуляции, так и рециркуляцию вакуумных остатков в реактор кипящего слоя и проводились на трех различных уровнях использования диспергированного катализатора. В других отношениях испытания были идентичными с использованием того же сырья вакуумного остатка типа российской экспортной смеси (марки "Урал"), того же твердого катализатора на носителе в кипящем слое и тех же технологических рабочих параметров (давления, объемной скорости и т.д.). Испытания показали, как нарастание рециркулирующих вредных асфальтенов в процессе кипящего слоя с рециркулирующими вакуумными остатками можно предотвратить при помощи двухкомпонентной каталитической системы.

Как схематически проиллюстрировано на фиг. 5, для сравнения использования гетерогенного катализатора самого по себе и двухкомпонентной каталитической системы, состоящей из гетерогенного катализатора в комбинации с частицами диспергированного металлсульфидного катализатора (т.е. частицами диспергированного дисульфидного катализатора молибдена), применяли лабораторную установку 500 с двумя последовательно соединенными реакторами 512, 512' кипящего слоя.

В частности, лабораторная установка 500 содержит смесительное устройство 502 для смешивания предшественника катализатора (например, 2-этилгексаноата молибдена, 15% молибдена по массе) с сырьем из тяжелой нефти (вместе обозначаемых позицией 501) с образованием кондиционированного сырья. Надлежащее смешивание достигается путем первоначального предварительного смешивания предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника. Для следующих испытательных исследований в качестве углеводородного разбавителя использовали гидрообработанный тяжелый вакуумный газойль. Разбавленная смесь предшественника была приготовлена таким образом, что 1 часть по массе смеси могла быть добавлена к 99 частям по массе сырья из тяжелой нефти для достижения целевой загрузки диспергированного металлсульфидного катализатора в кондиционированном сырье. В качестве конкретного примера для испытательного исследования с целевой загрузкой 30 ч/млн диспергированного металлсульфидного катализатора в кондиционирован-

ном сырье (при этом загрузка выражается в зависимости от концентрации металла), разбавленная смесь предшественника была приготовлена с концентрацией металла 3000 ч/млн.

Следует отметить, что для сравнительных испытательных исследований, в которых не применялся диспергированный металлсульфидный катализатор, углеводородный разбавитель (гидрообработанный тяжелый вакуумный газойль) добавляли в сырье из тяжелой нефти в том же соотношении 1 части по массе тяжелого вакуумного газойля (HVGO) к 99 частям по массе сырья из тяжелой нефти. Это обеспечивает то, что исходная композиция будет такой же между испытаниями с использованием двухкомпонентной каталитической системы и испытаниями с использованием только гетерогенного катализатора (кипящего слоя), таким образом обеспечивая непосредственное сопоставление результатов испытаний.

Сырье из тяжелой нефти и рабочие условия для фактических испытаний более конкретно определены в приведенных ниже примерах. Гетерогенный катализатор представлял собой коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторах кипящего слоя. Кондиционированное сырье рециркулировали и возвращали в смесительную емкость 502 с помощью насоса 504, как и в случае с компенсационной емкостью и циркуляционным контуром. Высокоточный насос 506 прямого вытеснения использовали для отвода кондиционированного сырья из рециркуляционного контура и сжатия его до давления в реакторе. Водородный газ 508 подавали в сжатое под давлением сырье, и полученную смесь пропускали через предварительный подогреватель 510 перед введением в первый реактор 512 кипящего слоя.

Каждый из реакторов 512, 512' кипящего слоя имел внутренний объем около 3000 мл и содержал сетчатое проволочное защитное устройство 514 для удержания гетерогенного катализатора внутри реактора. Каждый ректор 512, 512' также оснащен линией 511, 511' для рециркуляции и рециркуляционным насосом 513, 513', который обеспечивает необходимую скорость потока в реакторах для расширения слоя гетерогенного катализатора. Объединенный объем обоих реакторов и их соответствующих линий для рециркуляции, все из которых поддерживались при определенной температуре реактора, составил 6700 мл. Это объем термической реакции системы, который использовался в качестве основания для расчета часовой объемной скорости жидкости (LHSV).

На фиг. 5 заданная высота катализатора в каждом реакторе 512, 512' кипящего слоя схематически обозначена нижней пунктирной линией 516, а расширенный слой катализатора во время использования схематически обозначен верхней пунктирной линией 518. Обогащенный материал 520 из первого реактора 512 перегружали вместе с дополнительным водородом 508' во второй реактор 512' для дополнительного гидропроцессинга.

Дополнительный обогащенный материал 520' из второго реактора 512' вводили в горячий сепаратор 522 для отделения низкокипящих углеводородных продуктов и газов 524 от неконвертированной жидкой фракции (или кубовых остатков сепаратора) 526. Газы и пары 524 углеводородных продуктов охлаждали и пропускали в холодный сепаратор 528, где их разделяли на газы 530 и конвертированные углеводородные продукты, которые были извлечены в виде продуктов 532 верхнего погона сепаратора.

Кубовые остатки 526 сепаратора обрабатывали в периодическом режиме с помощью отдельной (т.е. автономной) установки 534 вакуумной перегонки периодического действия. Пунктирные линии указывают на обработку в периодическом режиме, хотя в пределах объема настоящего изобретения используют непрерывную обработку. Несмотря на то, что вакуумная перегонка в промышленной установке выполняется в замкнутой неавтономной дистилляционной колонне, для целей испытаний на лабораторной установке использовали установку 534 вакуумной перегонки периодического действия. Установка 534 вакуумной перегонки периодического действия обработала 6000 г кубовых остатков 526 сепаратора, причем обработка каждой порции была выполнена в течение 6 ч, и производились продукты 536 верхнего погона сепаратора и продукт 538 вакуумных остатков. Порции обрабатывали при давлении около 1,5 мм рт.ст., что позволяло достичь конечной температуры, эквивалентной атмосферной температуре 975°F, при температуре резервуара менее 650°F, таким образом предотвращая наступление реакций крекинга во время вакуумной перегонки.

С помощью установки 534 вакуумной перегонки периодического действия каждый день обрабатывали четыре порции вакуумной перегонки, что давало необходимый продукт вакуумной перегонки как для анализа, так и для рециркуляции. В условиях, связанных с рециркуляцией, продукт 538 вакуумных остатков рециркулировался на уровне 20% по объему скорости подачи свежих вакуумных остатков путем его рециркуляции в смесительное устройство 502, где он смешивался с компонентами 501 сырья.

Пример 1.

Процесс, использованный в примере 1, представлял собой сравнительный пример, для которого использовали вышеописанную лабораторную установку только с гетерогенным катализатором с кипящим слоем. Для примера 1 не использовали диспергированный металлсульфидный катализатор (что означает отсутствие двухкомпонентной каталитической системы), и процесс осуществляли без рециркуляции вакуумных остатков в реактор кипящего слоя. Процесс протекал при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) 0,3 $ч^{-1}$ и средневзвешенной температуре слоя (WABT) 414°C на обеих ступенях реактора. LHSV определяется как объем свежего сырья вакуумного остатка, подаваемого в час, на объем термической реакции. В этих условиях была достигнута конверсия вакуумного остатка приблизительно 55%, причем

конверсию определяли на основании граничной температуры отделения фракции 538°C (1000°F).

Образец кубового продукта сепаратора лабораторной установки подвергли лабораторной перегонке с использованием метода ASTM D-1160 для получения отделения фракции продукта вакуумного остатка 538°C+, который анализировали на содержание C_7-асфальтена. Содержание C_7-асфальтена определяли как разность между содержанием в образце нерастворимых в гептане примесей и нерастворимых в толуоле примесей.

Результат примера 1 нанесли на график результатов, показанный на фиг. 6, и представили в виде незакрашенного квадрата.

Пример 2.

Процесс, использованный в примере 2, осуществляли таким же образом, как и в примере 1, за исключением того, что для получения вакуумного кубового продукта, который затем рециркулировал в реактор кипящего слоя как часть процесса подачи тяжелой нефти, использовали автономную установку вакуумной перегонки периодического действия. Периодическую вакуумную перегонку проводили с температурой выкипания 524°C (975°F), при этом полученный вакуумный кубовый продукт добавляли к процессу подачи тяжелой нефти с кипящим слоем при 20 об.% свежего сырья вакуумного остатка. LHSV поддерживали 0,3 $час^{-1}$, отмечая, что определение LHSV было основано на подаче свежего вакуумного остатка, как указано в примере 1.

Данные для примера 2 собирали при двух разных температурах реактора (411 и 414°C), что привело к конверсии остатка 53 и 58% соответственно. Как описано в примере 1, образец продукта вакуумного остатка 538°C+ получили посредством лабораторной вакуумной перегонки D-1160 и затем выполнили анализ на содержание C_7-асфальтена. Результаты показаны на графике результатов, проиллюстрированном на фиг. 6, и изображены в виде закрашенных квадратов, соединенных линией.

Как видно на фиг. 6, при одинаковой конверсии остатка процесс, используемый в примере 2, с рециркуляцией вакуумных остатков, приводит к значительно более высокому содержанию C_7-асфальтенов по сравнению с процессом из примера 1, что указывает на значительное нарастание рециркулирующих вредных асфальтенов при использовании рециркуляции.

Пример 3.

Процесс, использованный в примере 3, осуществляли таким же образом, как в примере 2, за исключением того, что диспергированный металлсульфидный катализатор добавляли в исходную смесь тяжелой нефти. Как отмечалось выше, предшественник катализатора предварительно диспергировали в углеводородном разбавителе (тяжелый вакуумный газойль), а затем предварительно смешанную смесь предшественника катализатора и углеводородного разбавителя (разбавленный предшественник катализатора) добавили к вакуумному остатку исходной нефти. Предшественник катализатора/углеводородный разбавитель готовили таким образом, чтобы коэффициент примеси 1 мас.% свежей исходной смеси обеспечивал концентрацию диспергированного катализатора 20 ч/млн по массе (в виде молибдена).

Процесс протекал при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) 0,3 $ч^{-1}$ и средневзвешенной температуре слоя (WABT) 414°C на обеих ступенях реактора. Это привело к конверсии остатка 52%. Как отмечалось выше, образец продукта вакуумного остатка 538°C+ получили посредством лабораторной вакуумной перегонки D-1160, и затем выполнили анализ на содержание C_7-асфальтена.

Результат испытаний показан на графике фиг. 6 в виде незакрашенного треугольника. По сравнению с результатом из примера 1 (незакрашенный квадрат) содержание асфальтена снижается благодаря действию диспергированного металлсульфидного катализатора. Как показывают дополнительные данные из примера 4, пониженное содержание асфальтена было не просто результатом пониженной конверсии.

Пример 4.

Процесс, использованный в примере 4, осуществляли таким же образом, как и в примере 2, с рециркуляцией вакуумных остатков, за исключением того, что диспергированный металлсульфидный катализатор добавляли в исходную смесь, используя метод из примера 3. Концентрация свежего диспергированного катализатора составляла 20 ч/млн по массе (в виде молибдена) в расчете на количество свежей исходной смеси (смесь вакуумного остатка и диспергированного катализатора/углеводородного разбавителя). Рециркулированный поток вакуумных остатков также содержал остаточный (использованный) диспергированный металлсульфидный катализатор, который был добавлен к исходной смеси тяжелой нефти в дополнение к свежему дисперсному катализатору.

Данные для примера 4 были собраны при двух разных температурах реактора кипящего слоя (414 и 418°C), что привело к конверсии остатка 52 и 58% соответственно. Как отмечалось выше, отделение фракции продукта вакуумного остатка 538°C+ получили посредством лабораторной перегонки и выполнили измерения содержания C_7-асфальтена. Результаты показаны на графике на фиг. 6 в виде закрашенных треугольников, соединенных линией, которые отображают статистически линейную зависимость между концентрацией асфальтена и конверсией, но со всеми точками, расположенными существенно ниже, чем результаты из примера 2.

В отличие от результатов из примеров 1 и 2, которые были получены без использования двухкомпонентной каталитической системы, содержащей гетерогенный катализатор и диспергированный ме-

таллсульфидный катализатор, результаты из примера 4 с 20 ч/млн дисперсионного металлсульфидного катализатора и рециркуляцией вакуумных остатков перекрывают результат из примера 3 без рециркуляции. Это означает, что использование диспергированного катализатора с концентрацией 20 ч/млн предотвращало нарастание рециркулирующих асфальтенов. При использовании в сочетании с рециркуляцией вакуумных остатков диспергированный катализатор обеспечивает двойное преимущество: (1) исходное содержание асфальтена (без рециркуляции) является (или может быть) пониженным; и (2) предотвращается нарастание рециркулирующих асфальтенов при рециркуляции вакуумных остатков обратно в реактор кипящего слоя.

Пример 5.

Процесс, использованный в примере 5 осуществлялся таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что концентрация диспергированного металлсульфидного катализатора увеличилась до 35 ч/млн по массе (в виде молибдена). Процесс осуществляли при средней температуре кипящего слоя 415°C на обеих ступенях реактора, что привело к конверсии остатка 54%.

Полученное содержание C_7-асфальтенов отделения фракции полученного в лабораторных условиях продукта вакуумного остатка показано на графике на фиг. 6 в виде незакрашенного ромба. Результат из примера 5 при 35 ч/млн диспергированного металлсульфидного катализатора показал дальнейшее снижение содержания асфальтена и при более высокой конверсии по сравнению с результатом в примере 3 при 20 ч/млн.

Пример 6.

Процесс, использованный в примере 6, осуществлялся таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что концентрация диспергированного металлсульфидного катализатора увеличилась до 35 ч/млн по массе (в виде молибдена). Процесс осуществляли при средних температурах кипящего слоя 415, 418, 420 и 425°C, что привело к конверсии остатков 55, 59, 62 и 66% соответственно.

Полученные содержания C_7-асфальтенов соответствующих отделений фракции полученного в лабораторных условиях продукта вакуумного остатка показаны на графике на фиг. 6 в виде закрашенного ромба, соединенные линией наилучшего соответствия. Аналогично результатам из примеров 3 и 4, результаты примера 6 перекрывают результаты примера 5, показывая, что диспергированный металлсульфидный катализатор предотвращал нарастание рециркулирующих асфальтенов в дополнение к снижению фонового уровня асфальтенов без рециркуляции вакуумных остатков.

Пример 7.

Со ссылкой на график на фиг. 7 и на примере процесса, проиллюстрированного на фиг. 3B, усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы с рециркуляцией вакуумных остатков может работать при более высокой конверсии без нарастания рециркулирующих асфальтенов, как показано сплошной горизонтальной стрелкой, проходящей вправо от незакрашенного квадрата. Это отличается от прерывистой вертикальной стрелки, проходящей выше незакрашенного квадрата, где рециркуляция вакуумных остатков увеличивала концентрацию асфальтена при одинаковой конверсии.

Добавление диспергированного металлсульфидного катализатора для создания двухкомпонентной каталитической системы позволяет увеличить конверсию остатка при сохранении одинаковой концентрации асфальтена, что приводит к следующему: (1) увеличивается скорость производства продуктов конверсии, при этом (2) предотвращается или уменьшается риск засорения технологической установки или оборудования и (3) поддерживается качество кубового продукта.

Этот вариант осуществления изобретения предпочтителен, когда исходное засорение технологической установки является контролируемым, а экономическая выгода наиболее благоприятна для увеличения скорости производства продуктов конверсии.

Пример 8.

Со ссылкой на график на фиг. 8 и на примере процесса, проиллюстрированного на фиг. 3C, усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы с рециркуляцией вакуумных остатков может работать с одинаковой конверсией и со значительным снижением концентрации асфальтенов, как показано сплошной вертикальной стрелкой, проходящей ниже незакрашенного квадрата. Это отличается от прерывистой вертикальной стрелки, проходящей выше незакрашенного квадрата, где рециркуляция вакуумных остатков увеличивала концентрацию асфальтена при одинаковой конверсии.

Добавление диспергированного металлсульфидного катализатора для создания двухкомпонентной каталитической системы позволяет сохранить конверсию остатка при снижении концентрации асфальтена, что приводит к следующему: (1) поддерживается одинаковая скорость производства продуктов конверсии, при этом (2) уменьшается засорение технологической установки или оборудования и (3) улучшается качество кубового продукта.

Этот вариант осуществления изобретения является предпочтительным, когда исходное засорение технологической установки и/или качество кубового продукта ограничивают, так чтобы экономическая выгода была максимальной за счет уменьшения засорения и/или улучшения качества кубового продукта.

Пример 9.

Со ссылкой на график на фиг. 9 и на примере процесса, проиллюстрированного на фиг. 3D, усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы с рециркуляцией вакуумных остатков может работать при более высокой конверсии и со снижением концентрации асфальтенов, как показано сплошной вертикальной стрелкой, проходящей по диагонали вправо и ниже незакрашенного квадрата. Это отличается от прерывистой вертикальной стрелки, проходящей выше незакрашенного квадрата, где рециркуляция вакуумных остатков увеличивала концентрацию асфальтена при одинаковой конверсии.

Добавление диспергированного металлсульфидного катализатора для создания двухкомпонентной каталитической системы позволяет увеличить конверсию остатка и при этом снизить концентрацию асфальтена, что приводит к следующему: (1) увеличивается скорость производства продуктов конверсии, хотя и в меньшей степени, чем в примере 7, при этом (2) уменьшается засорение технологической установки или оборудования и (3) улучшается качество кубового продукта, но в меньшей степени, чем в примере 8.

Этот вариант осуществления изобретения позволяет сбалансировать преимущества таким образом, чтобы оптимизировать общие экономические показатели процесса. Иллюстрация в этом примере показывает случай, когда усовершенствование производства является относительно более ценным, чем уменьшение засорения технологической установки и/или улучшение качества кубового продукта.

Пример 10.

Со ссылкой на график на фиг. 10 и на примере процесса, проиллюстрированного на фиг. 3D, усовершенствованный реактор кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы с рециркуляцией вакуумных остатков может функционировать при более высокой конверсии и со снижением концентрации асфальтенов, как показано сплошной вертикальной стрелкой, проходящей по диагонали вправо и ниже незакрашенного квадрата. Это отличается от прерывистой вертикальной стрелки, проходящей выше незакрашенного квадрата, где рециркуляция вакуумных остатков увеличивала концентрацию асфальтена при одинаковой конверсии.

Добавление диспергированного металлсульфидного катализатора для создания двухкомпонентной каталитической системы позволяет увеличить конверсию остатка и снизить концентрацию асфальтена, что приводит к следующему: (1) увеличивается скорость производства продуктов конверсии, хотя и в меньшей степени, чем в примерах 7 и 9, при этом (2) уменьшается засорение технологической установки или оборудования и (3) улучшается качество кубового продукта, хотя и в меньшей степени, чем в примере 8, но в большей степени, чем в примере 9.

По сравнению с примером 9 этот вариант осуществления изобретения иллюстрирует случай, когда снижение засорения технологической установки и/или улучшение качества кубового продукта являются относительно более экономически выгодными, чем увеличение скорости производства продуктов конверсии.

Настоящее изобретение может быть осуществлено в других отдельных видах без отступления от его сути или главных характеристик. Описанные варианты осуществления изобретения должны рассматриваться во всех аспектах только как иллюстрация, но не как ограничение. Поэтому объем изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения, а не предшествующим описанием. Все изменения, которые попадают в значение и диапазон эквивалентности формулы изобретения, должны быть охвачены его объемом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ усовершенствования системы гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора, которая содержит один или более реакторов кипящего слоя, включающий следующие этапы:

функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти с исходными условиями, причем исходные условия включают в себя интенсивность, которая связана с рабочей температурой, производительностью и конверсией указанного реактора;

добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой, состоящей из гетерогенного катализатора и частиц диспергированного металлсульфидного катализатора;

функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы при такой же или более высокой интенсивности по сравнению с соответствующей интенсивностью упомянутого реактора кипящего слоя, функционирующего с исходными условиями для гидропроцессинга тяжелой нефти для получения углеводородных продуктов;

подвергание полученных углеводородных продуктов одному или более процессу разделения, включающему в себя вакуумную перегонку и отделение дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора; и

рециркуляция по меньшей мере части полученных вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, в упомянутый усовершенствованный реактор кипящего слоя, так что концентрация асфальтенов в упомянутой системе гидропроцессинга с кипящим слоем катализатора остается на том же или более низком уровне, причем вакуумные остатки рециркулируют с коэффициентом рециркуляции от 1 до 50%, характеризующим отношение скорости потока рециркулируемых вакуумных остатков к скорости потока свежей тяжелой нефти, добавленной в усовершенствованный реактор кипящего слоя, выраженное в объемных процентах.

2. Способ по п.1, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает функционирование при более высокой конверсии, чем конверсия при исходных условиях, не вызывая при этом нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках, причем более высокая конверсия выбирается так, чтобы увеличивать скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями без увеличения засорения оборудования и/или без снижения качества кубового продукта.

3. Способ по п.1, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает функционирование при аналогичной конверсии, что и конверсия при исходных условиях и со сниженной концентрацией асфальтенов в вакуумных остатках, причем функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя при аналогичной конверсии поддерживает скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями при уменьшении засорения оборудования и/или при улучшении качества кубового продукта.

4. Способ по п.1, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя включает функционирование при более высокой конверсии, чем конверсия при исходных условиях, и со снижением концентрации асфальтенов в вакуумных остатках, причем более высокая конверсия выбирается так, чтобы увеличить скорость производства продуктов конверсии по сравнению с исходными условиями при уменьшении засорения оборудования и/или при улучшении качества кубового продукта.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором вакуумные остатки рециркулируют с коэффициентом рециркуляции от 5 до 40% или от 10 до 30%, в зависимости от скорости потока рециркулированных вакуумных остатков как объемный процент от скорости потока свежей тяжелой нефти, добавленной в усовершенствованный реактор кипящего слоя.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой температуре по сравнению с исходными условиями, такой как температура усовершенствованного реактора кипящего слоя, повышенная по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C по сравнению с температурой функционирования реактора кипящего слоя при исходных условиях.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой конверсии по сравнению с конверсией при исходных условиях, такой как когда усовершенствованный реактор кипящего слоя функционирует при конверсии, которая повышена на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% по сравнению с конверсией, когда функционирования реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы осуществляют при аналогичной или более высокой производительности по сравнению с производительностью при исходных условиях, такой как производительность, когда усовершенствованный реактор кипящего слоя функционирует при производительности, которая повышена на по меньшей мере 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или на по меньшей мере 20% по сравнению с конверсией, когда функционирования реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы включает гидропроцессинг тяжелой нефти, имеющей более низкое качество, например имеющую более высокую концентрацию асфальтена по сравнению с гидропроцессингом тяжелой нефти в исходных условиях, причем концентрация асфальтена в низкокачественной тяжелой нефти, которая подверглась гидропроцессингу посредством усовершенствованного реактора кипящего слоя по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 15% или по меньшей мере на 20% выше, чем концентрация асфальтенов в тяжелой нефти, которая подверглась гидропроцессингу посредством усовершенствованного реактора кипящего слоя при функционировании в исходных условиях.

10. Способ по п.9, в котором усовершенствованный реактор кипящего слоя осуществляет гидропроцессинг асфальтенов при конверсии асфальтенов, которая по меньшей мере на 2% выше, по меньшей мере на 5% выше, по меньшей мере на 10% выше, по меньшей мере на 15% выше или по меньшей мере на 20% выше по сравнению с конверсией асфальтенов, когда функционирование реактора кипящего слоя происходит при исходных условиях.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, чтобы скорость засорения оборудования была не выше, чем скорость засорения оборудования при функционировании реактора кипящего слоя в исходных условиях, причем предпочтительно функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, чтобы скорость засорения оборудования была ниже скорости засорения оборудования при функционировании реактора кипящего слоя в исходных условиях, причем функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя обеспечивают при условиях, которые снижают скорость засорения оборудования по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению со скоростью засорения оборудования при функционировании реактора кипящего слоя при исходных условиях.

12. Способ по п.11, в котором скорость засорения оборудования определяют по меньшей мере посредством одного из следующего:

(i) частота необходимых очисток теплообменника;

(ii) частота переключения на резервные теплообменники;

(iii) частота замены фильтров;

(iv) частота очистки или замены фильтра грубой очистки;

(v) скорость снижения температуры обшивки оборудования, в том числе оборудования, выбранного из теплообменников, сепараторов или ректификационных колонн;

(vi) скорость повышения температуры металла печной трубы;

(vii) скорость увеличения расчетных факторов сопротивления засорению для теплообменников и печей;

(viii) скорость повышения перепада давления в теплообменниках;

(ix) частота очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн или

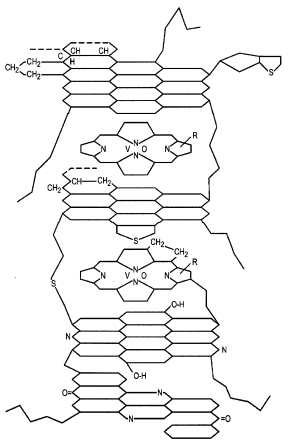
(x) частота периодов технического обслуживания и планово-профилактического ремонта.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором тяжелая нефть включает в себя по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, нефтепесчаного битума, кубовых остатков от выработки технологических установок, остатков атмосферной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 343°C (650°F), остатков вакуумной колонны, имеющих номинальную температуру кипения по меньшей мере 524°C (975°F), остатков от горячего сепаратора, остаточных смол, остатков от экстракции растворителем или вакуумного остатка.

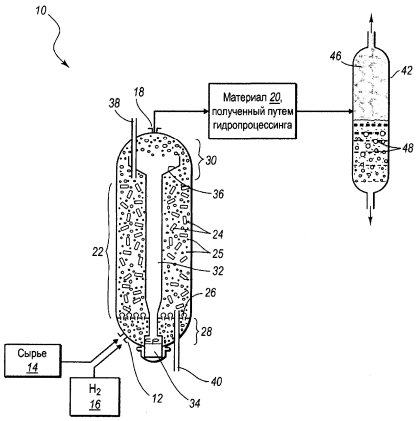
14. Способ по любому из пп.1-13, в котором частицы диспергированного металлсульфидного катализатора имеют размер менее 1 мкм или размер менее 500 нм, или размер менее 250 нм, или размер менее 100 нм, или размер менее 50 нм, или размер менее около 25 нм, или размер менее около 10 нм.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором усовершенствование реактора кипящего слоя для функционирования с использованием двухкомпонентной каталитической системы включает образование частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти из предшественника катализатора, причем, в частности, образование частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти включает смешивание предшественника катализатора с углеродным разбавителем для образования разбавленной смеси предшественника, смешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью для образования кондиционированной тяжелой нефти и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования частиц диспергированного металлсульфидного катализатора in situ внутри тяжелой нефти.

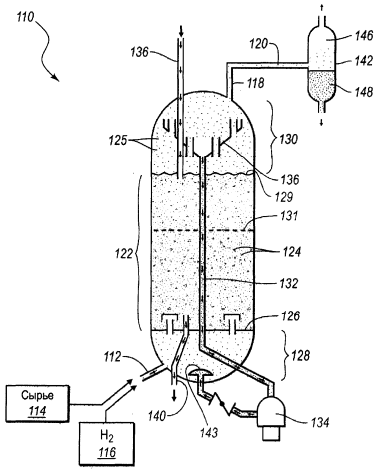
16. Способ по любому из пп.1-14, в котором функционирование реактора кипящего слоя с использованием гетерогенного катализатора для гидропроцессинга тяжелой нефти в исходных условиях включает в себя рециркуляцию вакуумных остатков и нарастание рециркулирующих асфальтенов.



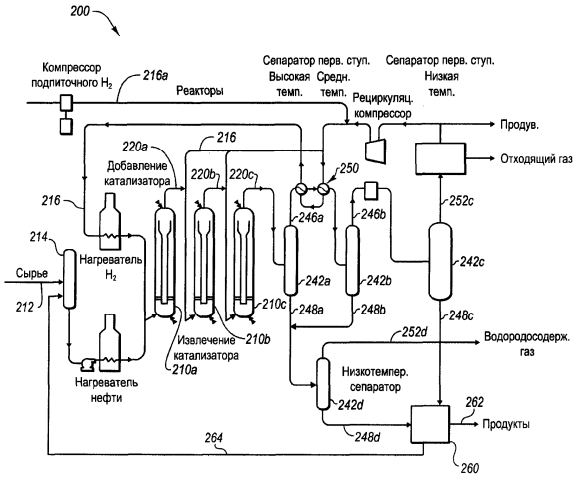
Фиг. 1



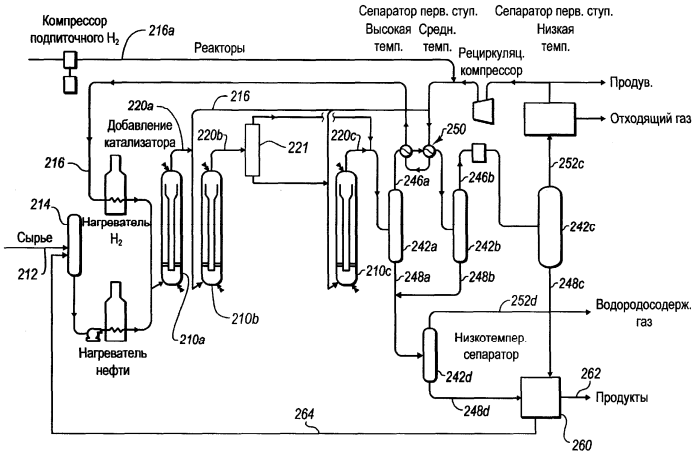
Фиг. 2А



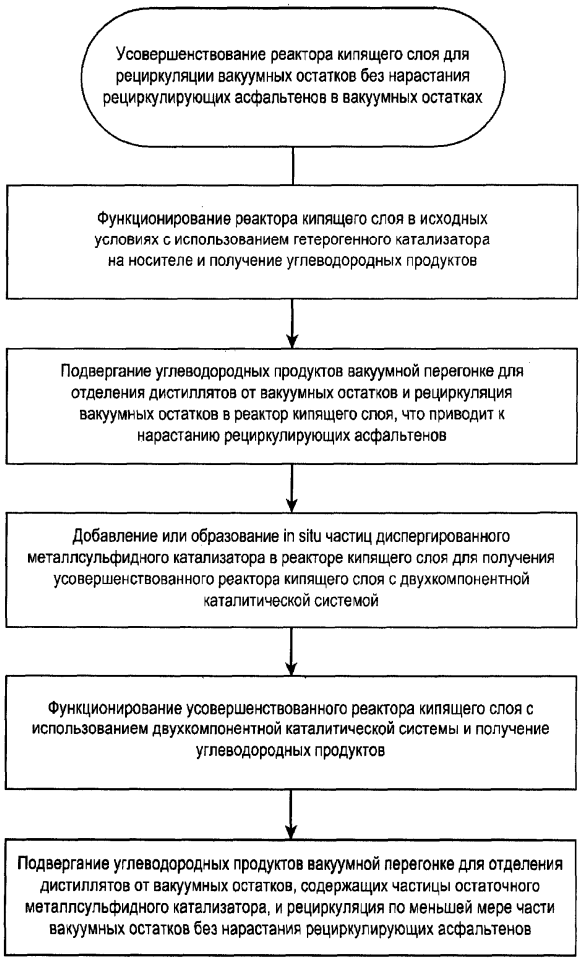
Фиг. 2В



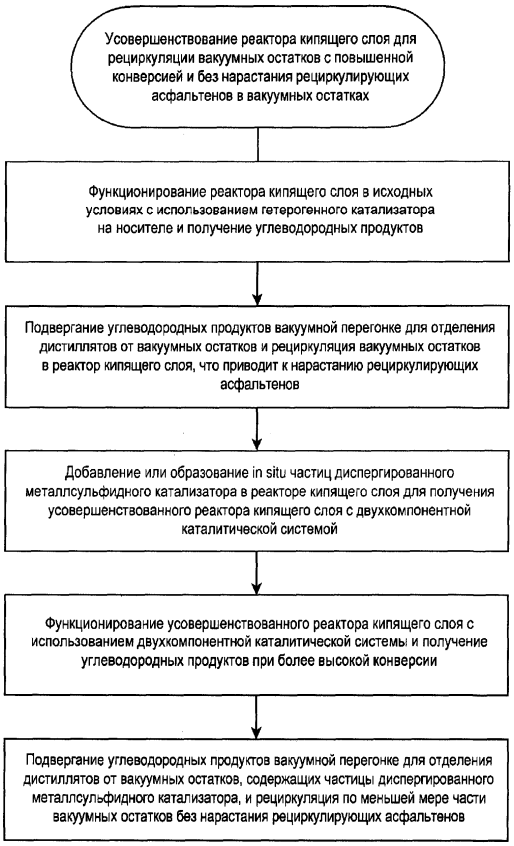
Фиг. 2С


Компрессор подпиточного H_2
216a
Реакторы
Сепаратор перв. ступ. Высокая темп.
Средн. темп.
Рециркуляц. компрессор
Сепаратор перв. ступ. Низкая темп.
Продув.
Отходящий газ
220a
216
Добавление катализатора
220b
221
220c
250
246a
246b
252c
216
214
Нагреватель H_2
242a
242b
242c
Сырье
212
210c
248a
248b
248c
252d
Водородосодерж. газ
210b
210a
Нагреватель нефти
Низкотемпер. сепаратор
242d
262
Продукты
248d
264
260

Фиг. 2D


Усовершенствование реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках
Функционирование реактора кипящего слоя в исходных условиях с использованием гетерогенного катализатора на носителе и получение углеводородных продуктов
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков и рециркуляция вакуумных остатков в реактор кипящего слоя, что приводит к нарастанию рециркулирующих асфальтенов
Добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой
Функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и получение углеводородных продуктов
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы остаточного металлсульфидного катализатора, и рециркуляция по меньшей мере части вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов

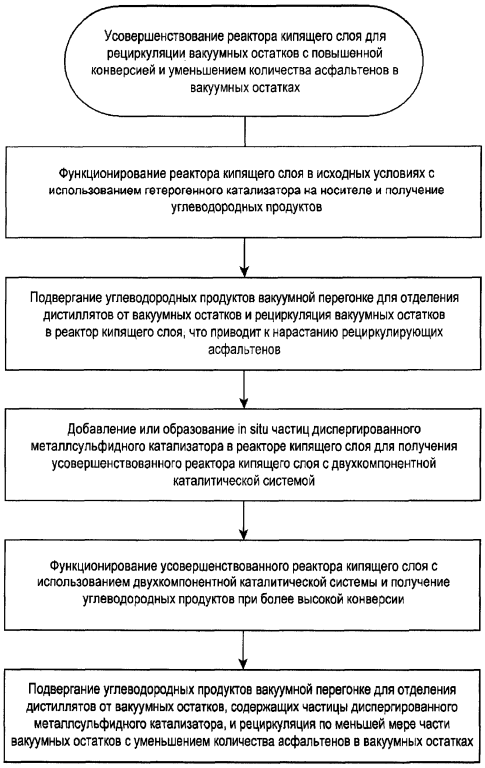
Фиг. 3A


Усовершенствование реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков с повышенной конверсией и без нарастания рециркулирующих асфальтенов в вакуумных остатках
Функционирование реактора кипящего слоя в исходных условиях с использованием гетерогенного катализатора на носителе и получение углеводородных продуктов
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков и рециркуляция вакуумных остатков в реактор кипящего слоя, что приводит к нарастанию рециркулирующих асфальтенов
Добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой
Функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и получение углеводородных продуктов при более высокой конверсии
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы диспергированного металлсульфидного катализатора, и рециркуляция по меньшей мере части вакуумных остатков без нарастания рециркулирующих асфальтенов

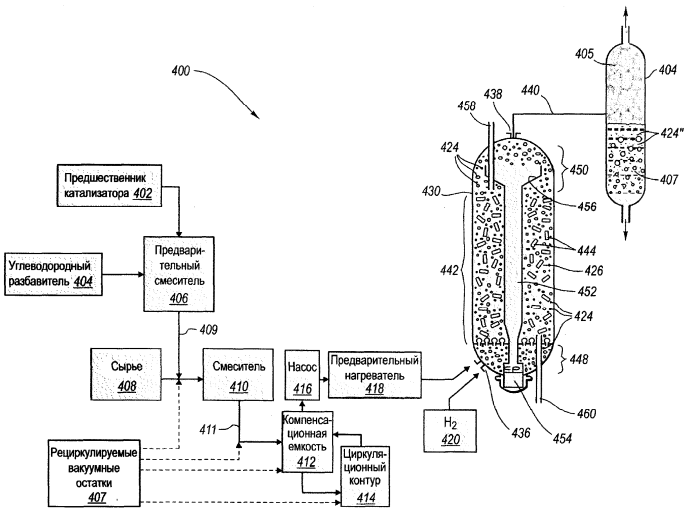
Фиг. 3B

Усовершенствование реактора кипящего слоя для рециркуляции вакуумных остатков с аналогичной конверсией и уменьшением количества асфальтенов в вакуумных остатках
Функционирование реактора кипящего слоя в исходных условиях с использованием гетерогенного катализатора на носителе и получение углеводородных продуктов
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков и рециркуляция вакуумных остатков в реактор кипящего слоя, и приведение к нарастанию рециркулирующих асфальтенов
Добавление или образование in situ частиц диспергированного металлсульфидного катализатора в реакторе кипящего слоя для получения усовершенствованного реактора кипящего слоя с двухкомпонентной каталитической системой
Функционирование усовершенствованного реактора кипящего слоя с использованием двухкомпонентной каталитической системы и получение углеводородных продуктов при аналогичной конверсии
Подвергание углеводородных продуктов вакуумной перегонке для отделения дистиллятов от вакуумных остатков, содержащих частицы диспергированного металлсульфидного катализатора, и рециркуляция по меньшей мере части вакуумных остатков с уменьшением количества асфальтенов в вакуумных остатках

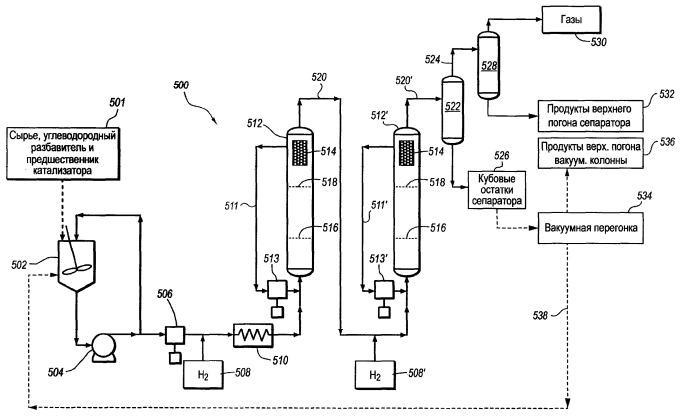
Фиг. 3C



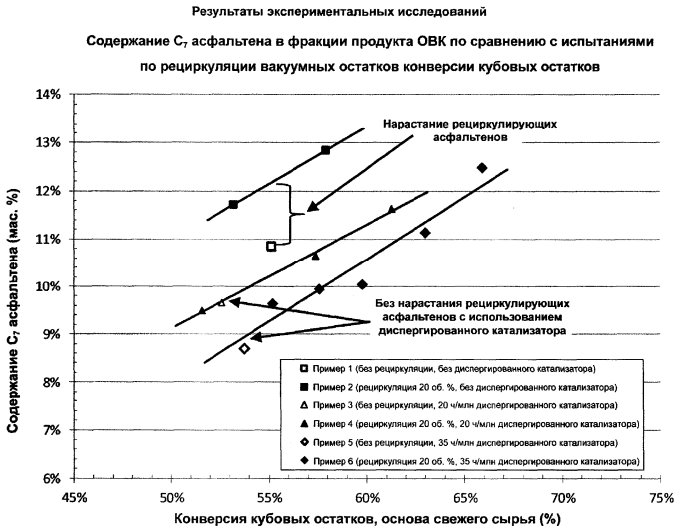
Фиг. 3D



Фиг. 4

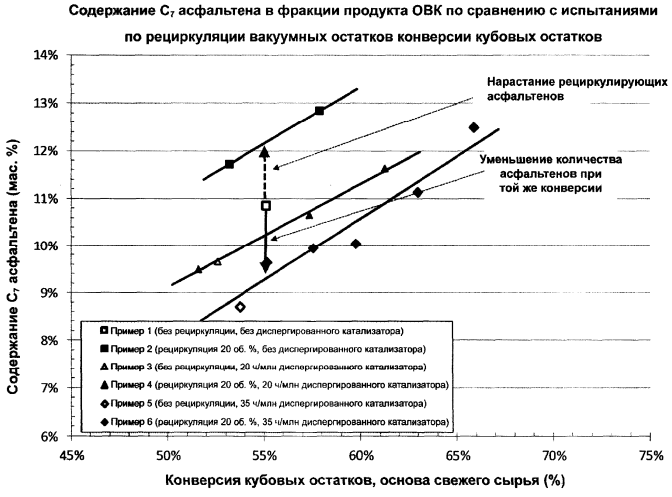


Фиг. 5



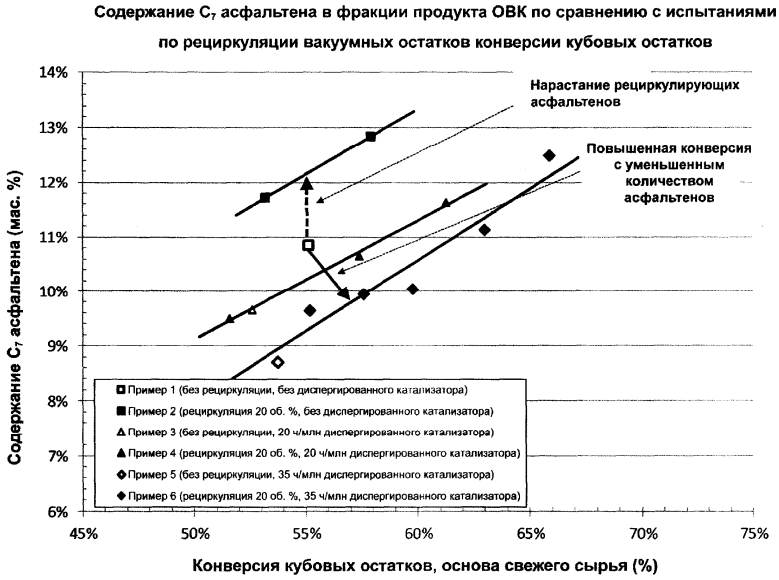
Фиг. 6

Фиг. 7



Фиг. 8

Фиг. 9



Фиг. 10

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2