



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10G 47/02 (2019.08); B01J 27/20 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2016134032, 12.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.02.2015

Дата регистрации:  
26.11.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
12.02.2014 US 61/939,019

(43) Дата публикации заявки: 15.03.2018 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 26.11.2019 Бюл. № 33

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 12.09.2016

(86) Заявка РСТ:  
EP 2015/053012 (12.02.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/121373 (20.08.2015)

Адрес для переписки:  
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,  
"Гоулингз Интернэшнл Инк.", Гизатуллина  
Евгения Михайловна

(72) Автор(ы):

ШЛЕЙФФЕР Андреас (DE),  
ЯН Хон (US)

(73) Патентообладатель(и):

БИПИ ЕВРОПА СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 5358634, 25.10.1994. US 5364524,  
15.11.1994. RU 2089596 C1, 10.09.1997. RU  
2109563 C1, 27.04.1998. US 5064523 A, 12.11.1991.  
US 3617505 A, 02.11.1971.

## (54) СПОСОБ ГИДРОКРЕКИНГА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ И НЕФТЯНОГО ОСТАТКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам гидрокрекинга тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Описан способ гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков, включающий: (а) контактирование тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа при температуре от 250°C до 600°C; причем неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор от 2 нм до 10 нм; причем способ дополнительно

содержит стадии: (i) приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала с кислородсодержащим газом при температуре по меньшей мере 120°C с образованием неметаллизированной углеродсодержащей добавки перед стадией (а); и (ii) приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала или добавки с кислотой перед стадией (а). Технический результат – улучшенная эффективность способа. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 4 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C10G 47/02 (2019.08); B01J 27/20 (2019.08)*(21)(22) Application: **2016134032, 12.02.2015**

(24) Effective date for property rights:  
**12.02.2015**

Registration date:  
**26.11.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**12.02.2014 US 61/939,019**

(43) Application published: **15.03.2018 Bull. № 8**(45) Date of publication: **26.11.2019 Bull. № 33**(85) Commencement of national phase: **12.09.2016**

(86) PCT application:  
**EP 2015/053012 (12.02.2015)**

(87) PCT publication:  
**WO 2015/121373 (20.08.2015)**

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,  
"Goulingz Interneshnl Ink.", Gizatullina Evgeniya  
Mikhajlovna**

(72) Inventor(s):

**SCHLEIFFER Andreas (DE),  
YANG Hong (US)**

(73) Proprietor(s):

**BIPI EVROPA SE (DE)**(54) **METHOD OF HEAVY OIL AND OIL RESIDUE HYDROCRACKING**

(57) Abstract:

FIELD: oil, gas and coke-chemical industries.

SUBSTANCE: invention relates to methods for hydrocracking heavy oils and oil residues. Described is a method for hydrotreatment of heavy oils and/or oil residues, involving: (a) contacting heavy oils and/or oil residues with a non-metallised carbonaceous additive in the presence of a hydrogen-containing gas at temperature of 250 °C to 600 °C; wherein the non-metallised carbonaceous additive is characterized by an average pore size of 2 nm to 10 nm; wherein the

method further comprises the steps of: (i) contacting the non-metallised carbon-containing material with the oxygen-containing gas at a temperature of at least 120 °C to form a non-metallised carbonaceous additive before step (a); and (ii) contacting the non-metallised carbonaceous material or acid additive before step (a).

EFFECT: technical result is improved efficiency of the method.

19 cl, 4 tbl, 4 ex

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к способам гидрокрекинга тяжелых нефтей и нефтяных остатков, таких как вакуумный газойль, мазут и гудрон, в вещества, имеющие меньшие молекулы с большей пригодностью.

5 Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Гидропереработка (которую можно также называть гидрокрекингом, гидрообработкой, гидроконвертированием, гидроконверсией или гидрогенизационным крекингом / переработкой / конвертированием / конверсией / обрабатыванием / обработкой) тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков является известным способом, 10 который можно использовать для образования пригодных материалов из компонентов сырой нефти, которые характеризуются высокими исходными температурами кипения (т.е. обычно больше чем приблизительно 385°C для мазута, больше чем приблизительно 525°C для гудрона и от приблизительно 350°C до приблизительно 525°C для вакуумного газойля). Для того, чтобы сделать условия гидропереработки более рентабельными, 15 металлические катализаторы можно использовать для облегчения гидропереработки. Смотрите, например, документы US 4770764, US 8372776 и US 20110017636. Однако, такие металлические катализаторы являются дорогостоящими и могут иметь склонность к дезактивации. Альтернативно, неметаллические (другими словами, неметаллизованные) углеродсодержащие материалы, такие как кокс из лигнита, 20 можно использовать в качестве добавки вместо металлических катализаторов. Смотрите документ US 5064523. Такие углеродсодержащие добавки, однако, обычно очень неэффективны при гидропереработке больших углеводородных молекул, включая молекулы, такие как асфальтены, которые, к сожалению, дают неконвертируемые тяжелые нефти и/или нефтяные остатки в процессе и приводят к неполной 25 гидропереработке (включая образование кокса). В худшем случае непереработанные асфальтены (и кокс) могут также прилипать к частицам добавки, таким образом мешая их дальнейшей пригодности для процесса.

Следовательно, остается потребность в способе гидропереработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков, таких как вакуумный газойль, мазут и гудрон, в вещества, 30 имеющие меньшие молекулы с большей пригодностью, который одновременно обеспечивает финансовые преимущества путем избегания использования металлических катализаторов наряду с улучшенной эффективностью способа, в частности, когда он предназначен для гидрокрекинга асфальтенов.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

35 Неожиданно заявители обнаружили, что вышеуказанные проблемы можно решить путем обеспечения способа гидрокрекинга тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков, причем способ предусматривает стадию приведения в контакт тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа при температуре от 250°C до 600°C, причем 40 неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор по меньшей мере 2 нм.

Также неожиданно заявители обнаружили, что вышеуказанные проблемы можно решить при помощи неметаллизированной углеродсодержащей добавки для гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков, причем 45 неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор по меньшей мере 2 нм и площадью поверхности по меньшей мере 300 м<sup>2</sup>/г.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Способы и материалы настоящего изобретения относятся к гидропереработке

тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков. Такие способы известны в данной области техники и обычно включают реакцию тяжелой нефти или нефтяного остатка в присутствии водорода при повышенной температуре и давлении. Следовательно, способы настоящего изобретения предусматривают стадию приведения в контакт тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа (т.е. при использовании в настоящем документе газом, содержащим молекулярный водород ( $H_2$ )) при температуре от приблизительно 250°C до приблизительно 600°C (предпочтительно до приблизительно 500°C). При использовании в настоящем документе «тяжелые нефти или нефтяные остатки» относятся к тяжелой и сверхтяжелой сырой нефти, включая, помимо прочего, остатки, угли, битум, сланцевые масла, нефтеносные пески и подобное и их фракции. Тяжелая нефть может, таким образом, быть жидкой, полутвердой и/или твердой. Неограничивающие примеры тяжелых нефтей, которые можно подвергать гидропереработке, включают нефтеносные пески Канады, гудрон из бассейнов Сантус и Кампос в Бразилии, египетского Суэцкого залива, Чада, венесуэльской Сулии, Малайзии и индонезийской Суматры. Другие примеры тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков описаны в других местах в настоящем документе, а также включают, помимо прочего, осадок и отстой, остающиеся от процессов нефтепереработки. Конкретные неограничивающие примеры включают мазут из колонн атмосферной перегонки, который обычно характеризуется температурой кипения по меньшей мере приблизительно 343°C, гудрон из колонн вакуумной перегонки, который обычно характеризуется температурой кипения по меньшей мере приблизительно 524°C, и деготь и гудрон, которые могут характеризоваться температурой кипения по меньшей мере приблизительно 524°C или выше.

Повышение качества или обработка тяжелых нефтей или нефтяных остатков в присутствии водорода обычно называются в настоящем документе «гидропереработкой». Гидропереработка включает любой такой способ, включая, помимо прочего, гидрирование, гидрообработку, гидропереработку, гидрокрекинг (включая селективный гидрокрекинг), гидроизомеризацию, гидродепарафинизацию, гидродеароматизацию, гидродесульфуривание, гидродеазотирование, гидродеметаллизацию. Особенно применимым к настоящему изобретению является случай, где гидропереработка понимается как гидроконверсия или гидрокрекинг, т.е. обработка тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков для снижения молекулярной массы, и/или температуры кипения, и/или концентрации асфальтенов в тяжелых нефтях и/или нефтяных остатках. В способе согласно настоящему изобретению неметаллизированный углеродсодержащий материал используют в качестве добавки при гидропереработке.

При использовании в настоящем документе выражение «неметаллизированный» включает материалы, в которые металлы из групп VB (5) (например, V, Nb, Ta), VIB (6) (например, Cr, Mo, W) и VIII (8) (например, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) не были добавлены (например, внесены) из внешнего источника, такие как материалы, в которые переходные металлы не были добавлены (например, внесены) из внешнего источника, или такие как материалы, в которые металлы не были добавлены (например, внесены) из внешнего источника. При использовании в настоящем документе тяжелые нефти и/или нефтяные остатки, которые обрабатывают в настоящем изобретении, можно исключить из ссылки на внешний источник, т.е. в пределах идеи настоящего изобретения находится то, что добавка может удалять любые из групп вышеописанных металлов из тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков, например, на месте обработки. Аналогично,

согласно определению «неметаллизированный» при использовании в настоящем документе, хотя добавка может содержать дополнительные материалы, включая металлы, неметаллизированный углеродсодержащий материал возможно не имел дополнительного металла, добавленного в него (например, нанесенного на него). Таким образом, понимают и принимают, что неочищенный углеродсодержащий материал может содержать металл (например, следы металлов, таких как железо, никель или ванадий) в своем природном состоянии, что сравнимо с фруктом, который, хотя по сути не считается металлическим или металлизированным, тем не менее может содержать атомы металлов (например, банан в своем природном состоянии обычно не считается «металлизированным», но, однако, по праву считается содержащим калий).

Неметаллизированная углеродсодержащая добавка, используемая согласно настоящему изобретению, может находиться в любом виде, например, добавка может содержать или быть выбрана из одного или более из группы, состоящей из кокса из антрацита, кокса из лигнита, сажи, активированных углей, нефтяного кокса, колошниковой пыли, пыли от газификации угля по Винклеру, красного шлама, пыли электрофильтров, пыли циклонов и их смесей, хотя неметаллизированный углеродсодержащий материал предпочтительно содержит или представляет собой кокс из лигнита. Хотя по существу взаимозаменяемо в настоящем документе, в частности в отношении признаков или свойств двух частиц, выражение «добавка» обычно относится к частицам сразу после приготовления для использования в способе согласно настоящему изобретению, хотя «материал» обычно относится или к веществу, из которого добавка (сразу после приготовления) состоит, или к добавке перед таким приготовлением для способа согласно настоящему изобретению.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор по меньшей мере приблизительно 2 нм, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2,25 нм, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2,5 нм и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 3 нм, например, от приблизительно 2 нм до приблизительно 10 нм, предпочтительно от приблизительно 2,25 нм до приблизительно 8 нм, более предпочтительно от приблизительно 2,5 нм до приблизительно 6 нм и еще более предпочтительно от приблизительно 3 нм до приблизительно 5 нм. При использовании в настоящем документе выражение «средний размер пор» относится к среднему внутреннему радиусу пор в углеродсодержащих материалах. Соответственно, «размер пор» или «размеры пор» относятся к внутреннему радиусу/внутренним радиусам, соответственно, например, измеренным для заданной поры или ряда пор. Без ограничения какой-либо теорией заявители считают, что выбор вышеуказанных размеров пор облегчает доступ асфальтену и другим большим углеводородам в добавку для ускорения гидропереработки этих больших молекул. Диапазоны могут также быть ограничены верхним пределом, поскольку слишком большой размер пор может снижать общую площадь поверхности и физическую прочность добавки, таким образом, возможно, могут быть неблагоприятными для эффективности неметаллизированной углеродсодержащей добавки. Размеры пор, как описано в настоящем документе, могут, в свою очередь, облегчать использование более мягких условий для стадии гидропереработки. Хотя большие углеводородные молекулы, такие как асфальтены, можно расщеплять, используя жесткие условия, использование более жестких условий также приводит к большему преобладанию небольших углеводородных молекул в продукте гидропереработки, что нежелательно по двум причинам. Во-первых, небольшие молекулы (например, метан и этан) нежелательны сами по себе по той

причине, что они менее ценны по сравнению с большими углеводородными молекулами (например, октаном и деканом) из-за меньшей удельной энергии, а, во-вторых, отношение водорода к углероду выше в меньших молекулах, что означает, что больше водорода потребляется в способе гидропереработки, что, таким образом, является

5 расточительным и повышает стоимость, связанную с проведением способа.

Размеры пор, включая средний размер пор, (и удельную площадь поверхности) неметаллизированной углеродсодержащей добавки можно измерять хорошо известным методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) (ASTM D3663 (например, версия 03, повторно одобренная в 2008 г.)), который оценивает внешнюю площадь поверхности, размеры

10 пор и площадь поверхности внутри пор пористого материала посредством изотермы многослойной адсорбции/десорбции азота при температуре жидкого азота (например, -196°C). При использовании в настоящем документе «общий объем пор» представляет собой общий объем пор, измеренный для материала, определенный при помощи метода BET. Метод Баррета-Джойнера-Халенды (BJH) используют для оценки распределения

15 пор по размерам из экспериментальных изотерм десорбции. При использовании в настоящем документе «совокупный объем пор» представляет собой объединенный объем пор для материала, определенный при помощи метода BJH.

Наличие больших пор в неметаллизированной углеродсодержащей добавке рассматривают как особенно предпочтительное. Без ограничения какой-либо теорией

20 заявители считают, что увеличение количества больших пор увеличивает способность добавки перерабатывать асфальтены, поскольку они могут проникать в частицы добавки, а не только прилипать к поверхности, где большие молекулы асфальтенов могут просто блокировать одну или несколько пор. Следовательно, и это может находиться в комбинации с любыми средними размерами пор, раскрытыми выше,

25 распределение пор по размерам предпочтительно может находиться в диапазоне до приблизительно 50 нм или до приблизительно 30 нм. Поэтому, например, распределение пор по размерам может предпочтительно находиться в диапазоне до приблизительно 40 нм, под чем понимается, что наибольшее отмеченное значение размера пор составляет приблизительно 40 нм (и соответствующим образом для других значений).

30 Альтернативно, распределение пор по размерам может находиться в диапазоне между двумя значениями (т.е. распределение пор по размерам может иметь наименьшее отмеченное значение и наибольшее отмеченное значение). Неограничивающие примеры таких предпочтительных распределений пор по размерам могут быть такими, которые находятся в диапазоне от приблизительно 1,5 нм до приблизительно 50 нм или

35 предпочтительно находятся в диапазоне от приблизительно 2 нм до приблизительно 30 нм. Дополнительный предпочтительный вариант распределения пор по размерам может представлять собой увеличенное количество больших пор, например, наличие пор с размером пор по меньшей мере приблизительно 5 нм, или по меньшей мере приблизительно 8 нм, или по меньшей мере приблизительно 10 нм. Распределение пор

40 по размерам обычно имеет по меньшей мере один вид и предпочтительно имеет по меньшей мере два вида (т.е. максимальное значение в распределении находится на конкретных размерах пор), например, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или более видов.

Другой путь оценки распределения пор по размерам происходит посредством процент объема пор в материале в целом, который обусловлен порами конкретных размеров.

45 Некоторые примеры согласно настоящему изобретению включают неметаллизированные углеродсодержащие добавки, где по меньшей мере приблизительно 80% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 2 нм, дополнительно или альтернативно

неметаллизированные углеродсодержащие добавки, где по меньшей мере приблизительно 50% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 5 нм, дополнительно или альтернативно неметаллизированные углеродсодержащие добавки, где по меньшей мере приблизительно 30% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 10 нм, и дополнительно или альтернативно неметаллизированные углеродсодержащие добавки, где по меньшей мере приблизительно 50% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 10 нм, или любую их комбинацию на основании совокупного объема пор, измеренного при помощи ВЈН (т.е. суммы объема пор для всех пор, измеренного при помощи данного метода).

Согласно дополнительным неограничивающим примерам распределений пор по размерам по меньшей мере приблизительно 90% совокупного объема пор может быть обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 2 нм, дополнительно или альтернативно по меньшей мере приблизительно 75% совокупного объема пор может быть обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 5 нм, дополнительно или альтернативно приблизительно 50% совокупного объема пор может быть обусловлено порами с размером пор по меньшей мере приблизительно 10 нм, или любая их комбинация.

Различные диапазоны, описанные выше в отношении размеров пор, могут также образовывать любую арифметически целесообразную комбинацию. Поэтому для обеспечения неограничивающего примера одной такой возможной комбинации неметаллизированная углеродсодержащая добавка согласно настоящему изобретению может характеризоваться распределением пор по размерам, находящимся в диапазоне до 30 нм, причем 30% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере 10 нм, а 75% совокупного объема пор обусловлено порами с размером пор по меньшей мере 5 нм.

Неметаллизированная углеродсодержащая добавка, используемая в настоящем изобретении, может предпочтительно характеризоваться общим объемом пор (измеренным согласно методу BET (ASTM D3663 (например, версия 03, повторно одобренная в 2008 г.)) большим, чем такой для углеродсодержащего материала, образующего неметаллизированную углеродсодержащую добавку, т.е. большим, чем общий объем пор, когда материал находится в своем природном состоянии. Общий объем пор может находиться в диапазоне от приблизительно 0,1 см<sup>3</sup>/г до приблизительно 5 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно от приблизительно 0,2 см<sup>3</sup>/г до приблизительно 2 см<sup>3</sup>/г, более предпочтительно от приблизительно 0,3 см<sup>3</sup>/г до приблизительно 1,5 см<sup>3</sup>/г, еще более предпочтительно от приблизительно 0,5 см<sup>3</sup>/г до приблизительно 1,25 см<sup>3</sup>/г и еще более предпочтительно от приблизительно 0,7 см<sup>3</sup>/г до приблизительно 1 см<sup>3</sup>/г. Без ограничения какой-либо теорией заявители считают, что такие общие объемы пор обеспечивают больше пространства для диффузии углеводородных молекул в добавку, таким образом дополнительно увеличивая эффективность.

Кроме того, неметаллизированная углеродсодержащая добавка может предпочтительно характеризоваться удельной площадью поверхности (измеренной согласно методу BET) большей, чем у углеродсодержащего материала, образующего неметаллизированную углеродсодержащую добавку, т.е. большей, чем удельная площадь поверхности, когда материал находится в своем природном состоянии. Удельная

площадь поверхности может находиться в диапазоне от приблизительно  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  до приблизительно  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ , предпочтительно от приблизительно  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  до приблизительно  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , более предпочтительно от приблизительно  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  до 5 приблизительно  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , еще более предпочтительно от приблизительно  $350 \text{ м}^2/\text{г}$  до приблизительно  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ , например, от приблизительно  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  до приблизительно  $650 \text{ м}^2/\text{г}$ . Без ограничения какой-либо теорией такие удельные площади поверхности обеспечивают повышенную доступность поверхности добавки для ускорения 10 гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков. Высокая площадь поверхности может, в частности, в комбинации с любым из вариантов распределения пор по размерам, описанных в настоящем документе, также означать, что меньше добавки требуется для эквивалентной эффективности гидропереработки.

Неметаллизируемая углеродсодержащая добавка, используемая в настоящем 15 изобретении, предпочтительно представляет собой порошок. В настоящем изобретении этот порошок может в принципе характеризоваться любым размером частиц. Желательно, чтобы размер частиц составлял от приблизительно  $1 \text{ мкм}$  до приблизительно  $100 \text{ мкм}$ , предпочтительно от приблизительно  $10 \text{ мкм}$  до приблизительно  $90 \text{ мкм}$ , более предпочтительно от приблизительно  $20 \text{ мкм}$  до приблизительно  $80 \text{ мкм}$ , 20 еще более предпочтительно от приблизительно  $30 \text{ мкм}$  до приблизительно  $70 \text{ мкм}$  и еще более предпочтительно от приблизительно  $40 \text{ мкм}$  до приблизительно  $60 \text{ мкм}$ .

Как рассматривается в определении «неметаллизуемый» в настоящем документе, неметаллизируемая углеродсодержащая добавка может по существу содержать некоторое количество металла. Без ограничения какой-либо теорией заявители считают, 25 что некоторые металлы, особенно переходные металлы, такие как железо, могут улучшать гидропереработку путем катализа крекинга углеводородов (или непосредственно, или путем действия в качестве предшественников катализаторов). Следовательно, неметаллизируемая углеродсодержащая добавка (в частности, кокс и более конкретно кокс из лигнита), таким образом, предпочтительно содержит 30 (например, по существу содержит) по меньшей мере приблизительно  $6000$  частей на миллион металла, например, от приблизительно  $6000$  частей на миллион до приблизительно  $100000$  частей на миллион, предпочтительно от приблизительно  $7000$  частей на миллион до приблизительно  $30000$  частей на миллион, более предпочтительно от приблизительно  $8000$  частей на миллион до приблизительно  $20000$  частей на миллион, 35 еще более предпочтительно от приблизительно  $9000$  частей на миллион до приблизительно  $15000$  частей на миллион и еще более предпочтительно от приблизительно  $10000$  частей на миллион до приблизительно  $13000$  частей на миллион, все в пересчете на массу неметаллизируемой углеродсодержащей добавки.

Предпочтительно любой из вышеуказанных диапазонов можно применять для 40 неметаллизируемой углеродсодержащей добавки на основании только количества присутствующих переходных металлов, более предпочтительно количества металлов из групп VB (5) (например, V, Nb, Ta), VIB (6) (например, Cr, Mo, W) и VIII (8) (например, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), еще более предпочтительно количества металлов из группы VIII (8) и еще более предпочтительно количества железа, находящегося в 45 неметаллизируемой углеродсодержащей добавке, все в пересчете на массу неметаллизируемой углеродсодержащей добавки. Эти диапазоны могут относиться к неметаллизируемой углеродсодержащей добавке без добавления какого-либо металла (например, внесения) из внешнего источника, например, в природном состоянии



неметаллизированного углеродсодержащего материала. Альтернативно, этого можно достичь просто путем выбора материала, который можно использовать для неметаллизированной углеродсодержащей добавки. Любое удаление металлов из тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков может происходить в дополнение к этим

диапазонам, или диапазоны могут описывать содержание металлов после такого удаления. Диапазоны могут, конечно, описывать добавку с точки зрения ее приведения в контакт с тяжелыми нефтями и/или нефтяными остатками, например, после того как происходили другие стадии способа, такие как нагревание в присутствии кислородсодержащего газа и/или обработка кислотой, описанные в настоящем

документе. Без ограничения какой-либо теорией заявители считают, что хотя горючий материал обычно удаляют из неметаллизированной углеродсодержащей добавки при применении аспектов настоящего изобретения, как описано в настоящем документе, металл не удаляют, и, таким образом, количество возможно каталитических частиц в добавке повышается, таким образом вызывая повышение эффективности способа.

Также согласно настоящему изобретению способ гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков может предусматривать стадии: приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала с кислородсодержащим газом (т.е. газом, содержащим молекулярный кислород ( $O_2$ )) при температуре по меньшей мере приблизительно  $120^{\circ}C$  с образованием неметаллизированной углеродсодержащей добавки (например, добавки со средним размером пор согласно настоящему изобретению) и приведения в контакт тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа при температуре от приблизительно  $250^{\circ}C$  до приблизительно  $600^{\circ}C$  под парциальным давлением водорода по меньшей мере приблизительно 100 бар(изб.).

Хотя максимальное давление на практике зависит от используемого оборудования, парциальное давление водорода может составлять до приблизительно 500 бар(изб.), до приблизительно 400 бар(изб.) или до приблизительно 300 бар(изб.), например, от приблизительно 100 бар(изб.) до приблизительно 500 бар(изб.), от приблизительно 150 бар(изб.) до приблизительно 400 бар(изб.) или от приблизительно 200 бар(изб.) до приблизительно 300 бар(изб.). Отмечают, что отдельный процесс нагревания можно было использовать для образования неметаллизированного углеродсодержащего материала (т.е. возможной добавки в необработанной форме согласно настоящему изобретению). Неограничивающий пример этого состоит в том, что нагревание можно использовать с образованием кокса (неметаллизированного углеродсодержащего материала), а затем согласно настоящему изобретению дополнительную стадию нагревания можно использовать для превращения этого кокса в неметаллизированную углеродсодержащую добавку согласно настоящему изобретению. Стадию нагревания в настоящем изобретении (например, для образования неметаллизированной углеродсодержащей добавки) можно, таким образом, рассматривать как отдельную от любого нагревания, используемого для образования неметаллизированного углеродсодержащего материала (например, отделенную стадией охлаждения, такой как стадия охлаждения неметаллизированного углеродсодержащего материала до температуры окружающей среды). В качестве другого неограничивающего примера стадия нагревания может быть совмещена со стадией гидропереработки (например, на том же рабочем месте).

Можно обнаружить, что в своем природном состоянии средний размер пор неметаллизированного углеродсодержащего материала (например, кокса из лигнита) не только составляет менее чем приблизительно 2 нм, но также сопровождается более

узким распределением пор по размерам, например, распределением пор по размерам с несколькими более крупными порами. Заявители обнаружили, что нагревание неметаллизированного углеродсодержащего материала в присутствии кислородсодержащего газа (в настоящем документе «высокотемпературное окислирование») увеличивает средний размер пор и расширяет распределение пор по размерам, обеспечивая преимущества настоящего изобретения. Предпочтительно нагревание проводят до температуры свыше приблизительно 120°C, предпочтительно от приблизительно 200°C до приблизительно 600°C, более предпочтительно от приблизительно 250°C до приблизительно 450°C, еще более предпочтительно от приблизительно 300°C до приблизительно 400°C и еще более предпочтительно от приблизительно 330°C до приблизительно 370°C, а длительность нагревания в присутствии кислородсодержащего газа составляет по меньшей мере приблизительно 1 час, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2 часа, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 3 часа и еще более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 4 часа, например, от приблизительно 1 часа до приблизительно 24 часов, от приблизительно 2 часов до приблизительно 12 часов, от приблизительно 3 часов до приблизительно 10 часов или от приблизительно 4 часов до приблизительно 5 часов. Альтернативно, стадия способа - нагревание неметаллизированного углеродсодержащего материала в присутствии кислородсодержащего газа - может быть непрерывной. Кислородсодержащий газ может предпочтительно представлять собой кислород, смесь азота и кислорода или воздух и предпочтительно представляет собой воздух. Следует отметить, что любую комбинацию диапазона температуры, длительности и природы кислородсодержащего газа можно использовать, и она предназначена для включения в настоящее раскрытие. Без ограничения какой-либо теорией заявители понимают, что высокотемпературное окислирование согласно вышеуказанному описанию облегчает удаление горючего материала и/или золы изнутри пор неметаллизированного углеродсодержащего материала, таким образом увеличивая средний размер пор и увеличивая доступность следов металла (например, железа), которые могут катализировать (или непосредственно, или посредством действия в качестве предварительного катализатора) стадию гидропереработки.

Согласно некоторым желательным вариантам осуществления давление кислородсодержащего газа во время высокотемпературного окислирования может в принципе находиться на любом подходящем уровне при условии, что присутствует некоторое количество кислородсодержащего газа. Неограничивающие примеры давлений кислородсодержащего газа, которые можно использовать, включают от приблизительно -999 мбар(изб.) до 20 бар(изб.), от приблизительно -500 мбар(изб.) до приблизительно 10 бар(изб.), от приблизительно -250 мбар(изб.) до приблизительно 5 бар(изб.), от приблизительно -200 мбар(изб.) до приблизительно 2 бар(изб.), от приблизительно -150 мбар(изб.) до приблизительно 1 бар(изб.) или от приблизительно -100 мбар(изб.) до приблизительно 500 мбар(изб.). Таким образом можно использовать атмосферное давление (приблизительно 0 бар(изб.)). Альтернативно, давления, раскрытые выше, могут представлять собой парциальные давления кислорода (O<sub>2</sub>), находящегося в кислородсодержащем газе.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления неметаллизированный углеродсодержащий материал обрабатывают кислотой, т.е. способ может предусматривать стадию приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала/добавки с кислотой (в настоящем документе «кислотная обработка»), например, в дополнение к высокотемпературному окислированию. Без

ограничения какой-либо теорией заявители считают, что кислотная обработка, описанная выше, может дополнительно удалять золу, кристаллический графит и неметаллические неорганический материал изнутри пор неметаллизированного углеродсодержащего материала и может также удалять основные металлы (например, элементы групп 1 и 2, например, Na, K, Ca, Mg), что дополнительно увеличивает доступность возможных каталитических металлов (например, переходных металлов, таких как железо) на стадии гидропереработки. Зольность может, таким образом, составлять не более чем (или менее чем) 20 масс. %, предпочтительно не более чем (или менее чем) 15 масс. %, более предпочтительно не более чем (или менее чем) 10 масс. % и еще более предпочтительно не более чем (или менее чем) 5 масс. % неметаллизированной углеродсодержащей добавки. Дополнительным преимуществом, обуславливаемым таким образом, может быть то, что добавка размягчается при кислотной обработке, таким образом снижая эрозию технологического оборудования (такого как реактор гидропереработки), которая может происходить в результате использования углеродсодержащей добавки.

Стадия кислотной обработки может происходить перед или после высокотемпературного оксидирования, описанного в настоящем документе, но предпочтительно происходит перед высокотемпературным оксидированием, поскольку при высокотемпературном оксидировании обеспечивается дополнительное удаление любой остаточной влаги (т.е. сушка неметаллизированной углеродсодержащей добавки) от кислотной обработки одновременно с увеличением размера пор.

В принципе любую кислоту можно использовать для стадии кислотной обработки. Примеры подходящих кислот включают неорганические кислоты, такие как вольфрамовая кислота, серная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота, соляная кислота, и их смеси, а также органические кислоты, такие как лимонная кислота, уксусная кислота, бензойная кислота, салициловая кислота, и их смеси. Предпочтительно кислота, используемая для стадии кислотной обработки, содержит или представляет собой органическую кислоту, более предпочтительно кислота содержит или выбрана из серной кислоты, фосфорной кислоты, азотной кислоты, соляной кислоты и их смесей, и еще более предпочтительно кислота содержит или представляет собой азотную кислоту. Обычно кислоту будут обеспечивать для кислотной обработки в виде водного раствора. Концентрация кислоты в таком растворе может в принципе представлять любое значение. Например, кислота может находиться в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 99 масс. % раствора, предпочтительно от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 95 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 90 масс. %, еще более предпочтительно от приблизительно 20 масс. % до приблизительно 70 масс. %, еще более предпочтительно от приблизительно 25 масс. % до приблизительно 50 масс. % и еще более предпочтительно от приблизительно 30 масс. % до приблизительно 35 масс. %, все в пересчете на массу раствора.

Кислотную обработку можно также проводить под нагревом (например, нагретая стадия), например, кислотная обработка может происходить при температуре от приблизительно 25°C до приблизительно 99°C, предпочтительно от приблизительно 30°C до приблизительно 95°C, более предпочтительно от приблизительно 40°C до приблизительно 90°C, еще более предпочтительно от приблизительно 50°C до приблизительно 88°C и еще более предпочтительно от приблизительно 70°C до приблизительно 85°C или от приблизительно 75°C до приблизительно 85°C.

Предпочтительно кислотную обработку можно также проводить при взбалтывании,

например, перемешиванием.

После стадии кислотной обработки может быть желательно промывать неметаллизированную углеродсодержащую добавку для удаления любого избытка кислоты, который может присутствовать. Например, неметаллизированную углеродсодержащую добавку можно промывать водой (предпочтительно деионизированной водой), например, в течение такого времени, чтобы рН промывочной воды (т.е. воды, отбираемой после использования для промывки добавки) не стал постоянным.

Дополнительная стадия сушки может также следовать за кислотной обработкой неметаллизированной углеродсодержащей добавки, которая может, например, представлять собой нагревание неметаллизированной углеродсодержащей добавкой до температуры по меньшей мере приблизительно 40°C в течение периода по меньшей мере приблизительно 2 часа. Предпочтительно необязательную стадию сушки можно проводить при приблизительно 120°C в течение приблизительно 12 часов.

Также может быть желательно регулировать плотность неметаллизированной углеродсодержащей добавки для улучшения ее подвижности на стадии гидропереработки (т.е. физической подвижности в реакторе гидропереработки, в противовес склонности к осаждению) для улучшения общей эффективности способа. В частности, без ограничения какой-либо теорией заявители понимают, что удаление золы термической и/или кислотной обработкой может снижать плотность неметаллизированной углеродсодержащей добавки и, таким образом, содействовать общей эффективности способа. Следовательно, истинная плотность добавки предпочтительно может составлять от приблизительно 1 г/см<sup>3</sup> до приблизительно 3 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от приблизительно 1,7 г/см<sup>3</sup> до приблизительно 2 г/см<sup>3</sup>. Истинную плотность можно измерять абсорбцией He, например, согласно ASTM D2638 (например, версии 10; ASTM D2638 - 10).

Способы настоящего изобретения предусматривают стадию приведения в контакт тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа, т.е. стадию гидропереработки, например, стадию гидрокрекинга. Эту стадию гидропереработки обычно проводят при температуре от приблизительно 250°C до приблизительно 600°C или 500°C, предпочтительно от приблизительно 400°C до приблизительно 490°C, более предпочтительно от приблизительно 425°C до приблизительно 485°C, еще более предпочтительно от приблизительно 440°C до приблизительно 480°C и еще более предпочтительно от приблизительно 450°C до приблизительно 475°C. Также обычно на практике используют парциальное давление водорода от приблизительно 50 бар (изб.) до приблизительно 300 бар(изб.), предпочтительно от приблизительно 100 бар (изб.) до приблизительно 250 бар(изб.).

Неметаллизированная углеродсодержащая добавка может присутствовать на стадии гидропереработки в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 25 масс. % всех твердых и жидких материалов, находящихся на стадии гидропереработки (например, не включая какой-либо присутствующий газ). Предпочтительно неметаллизированная углеродсодержащая добавка может присутствовать в количестве от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 15 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,8 масс. % до приблизительно 10 масс. % и еще более предпочтительно от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 5 масс. % твердых/жидких материалов, находящихся на стадии гидропереработки.

Другие добавки и/или катализаторы можно добавлять помимо неметаллизированной

углеродсодержащей добавки согласно настоящему изобретению. Такие добавки и/или катализаторы могут представлять собой любые, известные в данной области техники, например, металлические катализаторы. Согласно некоторым вариантам осуществления ожижения угля, например, предшественник катализатора можно использовать для пропитки угля-земника в пределах от приблизительно 0,25 до приблизительно 5 масс. % металла к углю (в пересчете на сухое беззольное вещество или «сухую беззольную массу»). После пропитки катализатор затем образуется посредством сульфидирования на месте обработки. Согласно некоторым вариантам осуществления сульфидирование на месте обработки проводят смешиванием элементарной серы с пропитанным катализатором углем и растворителем или разбавителем (например, технологическим маслом(ами) типа FCC, легким циклическим маслом(ами) каталитического крекинга (LCCO), декантированным маслом(ами) (DCO)) при отношении растворителя к углю в диапазоне от приблизительно 0,25:1 до приблизительно 5:1 или от приблизительно 0,5 до приблизительно 3:1.

Стадия гидропереработки может предусматривать или представлять собой множество отдельных стадий гидропереработки (т.е. 2 или более стадии, например, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или более стадий), которые могут быть одинаковыми или по меньшей мере одна из них может отличаться одним или несколькими режимами от по меньшей мере одной другой стадии.

Стадия(и) гидропереработки может в принципе быть любой из известных в данной области техники и никаким образом не ограничена конкретными подходами или оборудованием. Гидропереработка может, таким образом, быть непрерывной, периодической или их комбинацией (например, в случае множества стадий гидропереработки может быть одна или несколько стадий, которые являются непрерывными, а другая(ие), которая работает в периодическом режиме). Аналогично, одну или несколько стадий гидропереработки можно проводить в баке-смесителе, а другие - в реакторе с псевдоожиженным слоем или реакторе с трехфазным псевдоожиженным слоем. Одностадийные или многостадийные реакторы можно также использовать для создания комбинаций процессов гидропереработки и типов реакторов. Согласно некоторым вариантам осуществления периодический способ, включающий один реактор для множества стадий, можно проводить при помощи стадий, проводимых последовательно после завершения предыдущей стадии, или множество реакторов могут находиться последовательно, причем каждую стадию проводят в отдельном реакторе. Неограничивающие непрерывные способы согласно настоящему изобретению включают непрерывные способы, в которых поток продукта из одного реактора питает следующую стадию способа, является ли она дополнительным реактором, альтернативной стадией (например, дистилляцией или конденсацией) или утилизацией (например, в качестве потока продукта или потока отходов).

Любое подходящее устройство, известное в данной области техники, можно использовать для настоящих способов. Например, устройство может представлять собой реактор с кипящим слоем, реактор-смеситель, реактор с псевдоожиженным слоем, реактор с трехфазным псевдоожиженным слоем или их комбинации, включая варианты емкостных реакторов с постоянным перемешиванием любых из вышеописанных. Перемешивание (которое может происходить перед, во время и/или после гидропереработки) можно обеспечивать любыми подходящими средствами, известными в данной области техники, например, поточным статическим смесителем (например, при помощи множества дефлекторов или других перемешивающих элементов), динамической мешалкой с большими сдвиговыми усилиями (например, емкость с

мешалкой для перемешивания с очень высокой турбулентностью и большими сдвиговыми усилиями), или любой комбинацией вышеуказанного, для получения условий турбулентного перемешивания. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления перемешивание с большими сдвиговыми усилиями желательно для предотвращения осаждения или сгущения смеси. Следовательно, может быть желательно получать условия перемешивания для потока с числом Рейнольдса по меньшей мере приблизительно 2000. Согласно некоторым вариантам осуществления перемешивание является непрерывным в режиме с большими сдвиговыми усилиями (например, от приблизительно 100 оборотов в минуту до приблизительно 1600 оборотов в минуту) и может длиться от приблизительно 10 минут до приблизительно 24 часов для получения однородной суспензии. Перемешивание может также быть достаточным для числа Рейнольдса по меньшей мере приблизительно 3000 или от приблизительно 3100 до приблизительно 7200.

Любое перемешивание может происходить в инертной атмосфере, которая может представлять собой в качестве неограничивающего примера: азот, газ нефтепереработки, любой другой газ с небольшим содержанием или без кислорода и любые их смеси. Перемешивание можно также проводить под давлением водородсодержащего газа. Может быть предпочтительно добавлять поверхностно-активное вещество в тяжелые нефти и/или нефтяные остатки (с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой или без нее) для улучшения перерабатываемости или для подвергания смеси неметаллизированной углеродсодержащей добавки и тяжелой нефти и/или нефтяного остатка активирующему излучению, например, смесь можно подвергать высокоинтенсивному ультразвуковому или электромагнитному излучению для снижения размера частиц неметаллизированной углеродсодержащей добавки на месте обработки.

Тяжелая нефть и/или нефтяной остаток (с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой или без нее) может содержать воду (например, свободную воду), которую можно удалять для предотвращения занятия ею пространства в реакторе гидропереработки. Например, тяжелую нефть и/или нефтяной остаток (с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой или без нее) можно пропускать в сепаратор высокого давления для удаления воды перед гидропереработкой. Дополнительно или альтернативно, тяжелую нефть и/или нефтяной остаток (с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой или без нее) можно предварительно обрабатывать водородом перед гидропереработкой. Присутствие свободной воды может быть особенно нежелательным, поскольку это может привести к вспениванию в реакторе, что затем снижает длительность времени, в течение которого способ может работать непрерывно.

Неметаллизированная углеродсодержащая добавка пригодна для гидропереработки углеродсодержащего сырья, которое содержит, помимо прочего, атмосферный газойль, вакуумный газойль (VGO), мазут, гудрон, деасфальтированную нефть, олефины, масла, полученные из нефтеносных песков или битума, масла, полученные из угля, сырую нефть (например, тяжелую сырую нефть), синтетические масла из процессов Фишера-Тропша и масла, полученные из рециркулированных отходов нефти и полимеров. Неметаллизированная углеродсодержащая добавка пригодна, помимо прочего, для способов улучшения качества гидрированием, таких как термический гидрокрекинг, гидрообработка, гидродесульфурирование, гидроденитрификация и гидродеметаллизация. Согласно некоторым дополнительным вариантам осуществления неметаллизированную углеродсодержащую добавку можно использовать для предварительной обработки углеродсодержащего материала и/или для ожижения

углеродсодержащего материала, такого как уголь или смеси угля с любым другим сырьем, указанным выше.

Неметаллизированную углеродсодержащую добавку можно использовать для обработки многих видов сырья в широком диапазоне условий реакции, таких как температуры от приблизительно 250°C до приблизительно 500°C, давления водорода от приблизительно 5 до приблизительно 300 бар(изб.) или бар(атм.) (от 72 до 4351 фунтов/кв. дюйм или от 0,5 до 30 МПа), часовые объемные скорости жидкости от приблизительно 0,05 до приблизительно 10 ч<sup>-1</sup> и скорости газа при обработке водородом от приблизительно 35,6 до приблизительно 2670 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (от 200 до 15000 стандартных кубических футов/баррель).

Согласно некоторым вариантам осуществления давление гидропереработки находится в диапазоне от приблизительно 10 МПа (1450 фунтов/кв. дюйм) до приблизительно 25 МПа (3625 фунтов/кв. дюйм), от приблизительно 15 МПа (2175 фунтов/кв. дюйм) до приблизительно 20 МПа (2900 фунтов/кв. дюйм), менее 22 МПа (3190 фунтов/кв. дюйм) или более 14 МПа (2030 фунтов/кв. дюйм). Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) сырья будет обычно находиться в диапазоне от приблизительно 0,05 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 30 ч<sup>-1</sup>, от приблизительно 0,5 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 25 ч<sup>-1</sup>, от приблизительно 1 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 20 ч<sup>-1</sup>, от приблизительно 1,5 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 15 ч<sup>-1</sup> или от приблизительно 2 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 10 ч<sup>-1</sup>. Согласно некоторым вариантам осуществления LHSV составляет по меньшей мере приблизительно 5 ч<sup>-1</sup>, по меньшей мере приблизительно 11 ч<sup>-1</sup>, по меньшей мере приблизительно 15 ч<sup>-1</sup> или по меньшей мере приблизительно 20 ч<sup>-1</sup>. Согласно некоторым вариантам осуществления LHSV находится в диапазоне от приблизительно 0,25 ч<sup>-1</sup> до приблизительно 0,9 ч<sup>-1</sup>. Также согласно некоторым вариантам осуществления LHSV находится в диапазоне от приблизительно 0,1 ч<sup>-1</sup> до

приблизительно 3 ч<sup>-1</sup>. Температура гидропереработки может находиться в диапазоне от приблизительно 410°C (770°F) до приблизительно 600°C (1112°F), дополнительно или альтернативно менее чем приблизительно 462°C (900°F) и/или более чем приблизительно 425°C (797°F). Гидропереработку можно осуществлять в одной или нескольких реакционных зонах и можно осуществлять или в противоточном, или прямоточном режиме. Под противоточным режимом понимают процесс, в котором поток сырья протекает противотоком потоку водородсодержащего газа обработки. Под прямоточным режимом понимают процесс, в котором поток сырья протекает прямотоком с потоком водородсодержащего газа обработки. Гидропереработка может также предусматривать суспензионные процессы гидрообработки и процессы гидрообработки с кипящим слоем для удаления серных и азотных соединений и гидрирования ароматических молекул, находящихся в легких ископаемых топливах, таких как нефтяные средние дистилляты, например, гидрообработка тяжелой нефти, в которой используют циркулирующую неметаллизированной углеродсодержащей добавки.

Сырье (т.е. тяжелые нефти и/или нефтяные остатки) для использования в способах гидропереработки согласно настоящему изобретению может включать, но не обязательно ограничено, нефтяное и химическое сырье, такое как олефины, мазут, продукты гидрокрекинга, рафинаты, гидроочищенные масла, атмосферные и вакуумные газойли, газойль коксования, атмосферные и вакуумные остатки, деасфальтированную нефть, обеспарафиненную нефть, парафиновый гач, воски Фишера-Тропша и их смеси.

Конкретные примеры находятся в диапазоне от относительно легких фракций дистилята до высококипящего сырья, такого как неотбензиненная нефть, мазут, гудрон вакуумной перегонной колонны, пропановый деасфальтированный остаток, высоковязкое цилиндрическое масло, рецикловый газойль, кубовый остаток колонн каталитического крекинга со взвешенным катализатором (FCC), газойли, включая газойль коксования и вакуумные газойли, деасфальтированные остатки и другие тяжелые масла. Согласно одному варианту осуществления сырье представляет собой C10+ сырье. Согласно другому варианту осуществления сырье выбирают из дистилятных компонентов, таких как газойли, керосины, реактивные топлива, смазочные материалы, кипящие выше 230°C, печные топлива, гидрированные нефтяные дистиляты, экстрагированные фурфуролом смазочные масла и другие дистилятные фракции, температуру потери текучести и вязкостные свойства которых необходимо поддерживать в определенных допустимых пределах. Неметаллизированную углеродсодержащую добавку можно добавлять непосредственно в сырье перед/во время гидропереработки, или она может быть сначала смешана в растворителе или разбавителе (например, нефтяной фракции, технологическом масле(ах) типа FCC, легком циклическом масле (ах) каталитического крекинга (LCCO), декантированном масле(ах) (DCO)).

Согласно некоторым вариантам осуществления тяжелые нефти и/или нефтяные остатки могут содержать значительное количество азотсодержащих соединений, например, по меньшей мере приблизительно 10 массовых частей на миллион азота, в частности в виде органических азотных соединений. Тяжелые нефти и/или нефтяные остатки могут также иметь значительное содержание серы, например, в диапазоне от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 3 масс. % или больше. Согласно некоторым вариантам осуществления тяжелые нефти и/или нефтяные остатки образуют сырье, полученное из сырой нефти, сланцевых масел и нефтеносных песков, а также синтетическое сырье, такое как полученное из процессов Фишера-Тропша, например, с исходными температурами кипения больше чем приблизительно 315°C или выше. Конкретные неограничивающие примеры включают мазут, продукты гидрокрекинга, рафинаты, гидроочищенные масла, атмосферные газойли, вакуумные газойли, газойли коксования, атмосферные и вакуумные остатки, деасфальтированную нефть, парафиновый гач и воски Фишера-Тропша и их смеси. Согласно некоторым вариантам осуществления сырье представляет собой смесь газойля из коксовой печи и вакуумной дистиляции обычной сырой нефти, полученные из дистиляционных колонн (атмосферных и вакуумных), установок для гидрокрекинга, реакторов гидроочистки и установок экстракции растворителя, и может иметь содержание восков до приблизительно 50% или более. Также согласно некоторым вариантам осуществления тяжелые нефти и/или нефтяные остатки могут включать средние дистиляты из ископаемых топлив, такие как легкие циклические масла каталитического крекинга (LCCO); дистиляты, полученные из нефти, угля, битума, нефтеносных песков или сланцевого масла; тяжелые циклические масла каталитического крекинга (HCCO), газойли коксования, масла, полученные из рециркулированных отходов нефти и полимеров, вакуумный газойль (VGO) и более тяжелые остатки, которые, например, могут содержать несколько процентов (например, до приблизительно 15%, от приблизительно 1% до приблизительно 13%, от приблизительно 3% до приблизительно 10%, от приблизительно 5% до приблизительно 8% или от приблизительно 6% до приблизительно 7%) 3+ кольцевых ароматических веществ, в частности больших асфальтеновых молекул.

Согласно дополнительному аспекту настоящее изобретение обеспечивает



неметаллизированную углеродсодержащую добавку для гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков (например, содержащую неметаллизированный углеродсодержащий материал), причем неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор по меньшей мере приблизительно 2 нм и удельной площадью поверхности по меньшей мере приблизительно 300 м<sup>2</sup>/г. Поскольку добавка согласно данному аспекту настоящего изобретения доступна для использования в способах также согласно настоящему изобретению, любой признак или комбинация признаков, раскрытых в отношении неметаллизированной углеродсодержащей добавки (включая, помимо прочего, плотность, содержание металлов, содержание железа, размер частиц, распределение пор по размерам или любой другой аспект или их комбинации) в настоящем документе могут относиться к данному аспекту настоящего изобретения. Аналогично, в настоящем изобретении рассматривается использование таких неметаллизированных углеродсодержащих добавок, как описано в настоящем документе, для гидрокрекинга тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков и способы производства таких добавок, при этом способы производства таких добавок предусматривают одну или несколько стадий, описанных в настоящем документе и относящихся к неметаллизированной углеродсодержащей добавке, таким как высокотемпературное окисление и/или кислотная обработка неметаллизированного углеродсодержащего материала для образования неметаллизированной углеродсодержащей добавки.

#### Примеры

##### Сравнительный пример А

Порошкообразный кокс из лигнита (такой как доступный от RWE как «измельченный кокс из лигнита с повышенной реакционной способностью») со средним размером частиц <50 мкм выбирали в качестве сравнительного примера и исходного материала для примеров 1 и 2 согласно настоящему изобретению ниже.

##### Пример 1 согласно настоящему изобретению

10 г порошкообразного кокса из лигнита (средний размер частиц <50 мкм) сушили при температуре 110°C в течение 12 часов перед термообработкой в муфельной печи при температуре 350°C в течение 4 часов в потоке воздуха.

##### Пример 2 согласно изобретению

20 г порошкообразного кокса из лигнита (средний размер частиц <50 мкм) обрабатывали кислотой в растворе из 100 мл деионизированной воды и 80 мл 70 масс. % азотной кислоты при перемешивании при температуре 80°C в течение периода в 6 часов. Твердое вещество отделяли и промывали деионизированной водой, пока pH промывочной воды (отобранной после промывки) не становился постоянным. Промытое твердое вещество оставляли на ночь, затем сушили в течение 12 часов при 110°C перед термообработкой при 350°C в течение 4 часов в потоке воздуха.

Для каждого из трех примеров проводили измерение площади поверхности, размера пор и объема пор согласно методу Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) (ASTM D3663), указанному выше, с получением следующих результатов:

Пример	Средний размер пор (нм)	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	Общий объем пор (мл/г)
А	1,87	292,5	0,28
1	3,16	471,5	0,76
2	6,1	405	1,1

Анализ распределения пор по размерам примеров на основании метода Баррета-Джойнера-Халенды (ВН) давал следующие результаты:

Пример	Процентное количество совокупного объема пор, обусловленного порами		
	Со средним размером пор по меньшей мере 2 нм	Со средним размером пор по меньшей мере 5 нм	Со средним размером пор по меньшей мере 10 нм
A	56,7	37,8	23,9
1	81,3	58,2	31,3
2	90,1	77,3	52,6

Гудрон со свойствами, подробно указанными в таблице ниже, использовали для тестирования примеров, обеспеченных выше:

Свойства гудрона	Единица	Значение
Плотность в градусах API	г/мл	6,82
Элементарный состав	масс. %	
C		84,08
H		10,49
N		0,48
O		0,29
S		4,5
Асфальтен	масс. %	17,1
Микроуглеродистый остаток	масс. %	22,5
SIMDIST		
538°C <sup>+</sup>	масс. %	90

### Сравнительный пример В

50±0,1 г гудрона сначала добавляли в 300 мл автоклав и 1,2 г исходного необработанного кокса из лигнита (пример А) затем добавляли к гудрону. В автоклаве повышали давление при помощи чистого водорода до 123,14 бар(изб.) (1786 фунтов/кв. дюйм) при комнатной температуре, затем температуру сначала повышали до 120°C, где ее выдерживали при перемешивании в течение 30 минут для диспергирования добавки. Температуру затем повышали до 432°C (810°F) и выдерживали в течение 2 часов при перемешивании. Степень конверсии (525°C+), полученную при этих условиях, определяли (посредством высокотемпературной имитированной дистилляции посредством газовой хроматографии) как 75-80%. Реактор затем охлаждали до комнатной температуры. После отбора небольшой аликвоты образца для анализа имитированной дистилляции, содержимое реактора, включая жидкость и твердые вещества, собирали промывкой толуолом. Смесь отфильтровывали посредством 0,45 мкм тефлонового фильтра при комнатной температуре. Твердый осадок помещали в 300 мл толуола и смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 45 минут для удаления каких-либо растворимых в толуоле материалов, оставшихся на твердом веществе. Смесь толуола и твердого вещества затем снова отфильтровывали. Кокс, собранный с фильтровальной бумаги, сушили в потоке N<sub>2</sub> при 120°C в течение по меньшей мере 3 часов и массу измеряли для получения конечного выхода кокса.

Пример 3 согласно настоящему изобретению

Такую же процедуру, как в сравнительном примере В, использовали в примере 4 согласно настоящему изобретению. Однако, кокс из лигнита, обработанный как описано в примере 1 согласно настоящему изобретению, использовали в качестве добавки вместо необработанного кокса из лигнита сравнительного примера А.

Пример 4 согласно настоящему изобретению

Такую же процедуру, как в сравнительном примере В, использовали в примере 4 согласно настоящему изобретению. Однако, кокс из лигнита, обработанный как описано в примере 2 согласно настоящему изобретению, использовали в качестве добавки вместо необработанного кокса из лигнита сравнительного примера А.

Результаты сравнительного примера В и примеров 3 и 4 согласно настоящему изобретению представлены в таблице ниже.

Пример	Используемая добавка	Выход кокса (масс. %)
В	А	5,64
3	1	3,18
4	2	2,17

Ясно показано, что добавки на основе обработанного кокса из лигнита примеров

3 и 4 согласно настоящему изобретению обеспечивают значительное преимущество для способов путем снижения выхода кокса по сравнению со сравнительным примером В.

Размеры и значения, раскрытые в настоящем документе, не следует понимать как строго ограниченные точными изложенными численными значениями. Напротив, если иное не указано, каждый такой размер предназначен для обозначения как изложенного значения, так и функционально эквивалентного диапазона, окружающего это значение. Например, размер, раскрытый как «40 мм», предназначен для обозначения «приблизительно 40 мм».

Каждый документ, цитируемый в настоящем документе, включая любой родственный или связанный патент или заявку, таким образом включен в настоящий документ ссылкой во всей своей полноте, если специально не исключен или иным образом не ограничен. Цитирование любого документа не является признанием того, что он является уровнем техники относительно любого изобретения, раскрытого или заявленного в настоящем документе, или что он отдельно или в любой комбинации с любой другой ссылкой или ссылками сообщает, предлагает или раскрывает любое такое изобретение. Кроме того, при условии, что любое значение или определение выражения в настоящем документе противоречит любому значению или определению такого же выражения в документе, включенном ссылкой, значение или определение, относящееся к этому выражению в настоящем документе, будет преобладающим.

Хотя конкретные варианты осуществления настоящего изобретения были показаны и описаны, специалистам в данной области техники будет очевидно, что различные другие изменения и модификации можно сделать без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения. Таким образом, предполагается охватывать в приложенной формуле изобретения все такие изменения и модификации, которые находятся в пределах объема и сущности настоящего изобретения.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков, включающий:

(а) контактирование тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков с неметаллизированной углеродсодержащей добавкой в присутствии водородсодержащего газа при температуре от 250°C до 600°C;

причем неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор от 2 нм до 10 нм;

причем способ дополнительно содержит стадии:

(i) приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала с кислородсодержащим газом при температуре по меньшей мере 120°C с образованием неметаллизированной углеродсодержащей добавки перед стадией (а); и

(ii) приведения в контакт неметаллизированного углеродсодержащего материала или добавки с кислотой перед стадией (а).

2. Способ по п. 1, в котором неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор от 2,25 нм до 8 нм, более предпочтительно от 2,5 нм до 6 нм и еще более предпочтительно от 3 нм до 5 нм.

3. Способ по п. 1, в котором неметаллизированную углеродсодержащую добавку выбирают из списка, состоящего из: кокса из антрацита, кокса из лигнита, сажи, активированных углей, нефтяного кокса, колошниковой пыли, пыли от газификации угля по Винклеру, красного шлама, пыли электрофильтров и пыли циклонов, причем предпочтительно неметаллизированная углеродсодержащая добавка представляет

собой кокс из лигнита.

4. Способ по п. 1, в котором неметаллизированная углеродсодержащая добавка содержит один или несколько металлов в общем количестве по меньшей мере 6000 частей на миллион, предпочтительно от 6000 частей на миллион до 100000 частей на миллион, более предпочтительно от 7000 частей на миллион до 30000 частей на миллион, еще более предпочтительно от 8000 частей на миллион до 20000 частей на миллион, еще более предпочтительно от 9000 частей на миллион до 15000 частей на миллион и еще более предпочтительно от 10000 частей на миллион до 13000 частей на миллион в пересчете на массу неметаллизированной углеродсодержащей добавки.

5. Способ по п. 4, в котором один или несколько металлов выбирают из металлов из групп VB (5), VIB (6) и VIII (8), предпочтительно из металлов из группы VIII (8), и более предпочтительно металл представляет собой железо.

6. Способ по п. 1, в котором неметаллизированная углеродсодержащая добавка содержит по меньшей мере два вида распределения пор по размерам.

7. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%, совокупного объема пор неметаллизированной углеродсодержащей добавки обусловлены порами с размером пор по меньшей мере 2 нм.

8. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 75%, совокупного объема пор неметаллизированной углеродсодержащей добавки обусловлены порами с размером пор по меньшей мере 5 нм.

9. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 50%, совокупного объема пор неметаллизированной углеродсодержащей добавки обусловлены порами с размером пор по меньшей мере 10 нм.

10. Способ по п. 1, в котором неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется площадью поверхности от  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ , предпочтительно от  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , более предпочтительно от  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , еще более предпочтительно от  $350 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ , например от  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $650 \text{ м}^2/\text{г}$ .

11. Способ по п. 1, в котором неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется общим объемом пор от  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $5 \text{ см}^3/\text{г}$ , предпочтительно от  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $2 \text{ см}^3/\text{г}$ , более предпочтительно от  $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , еще более предпочтительно от  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $1,25 \text{ см}^3/\text{г}$  и еще более предпочтительно от  $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

12. Способ по п. 1, в котором неметаллизированный углеродсодержащий материал приводят в контакт с кислородсодержащим газом при температуре от  $200^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $250^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от  $300^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  и еще более предпочтительно от  $330^\circ\text{C}$  до  $370^\circ\text{C}$ .

13. Способ по п. 1, в котором неметаллизированный углеродсодержащий материал приводят в контакт с кислородсодержащим газом в периодическом процессе предпочтительно в течение периода по меньшей мере 1 час, более предпочтительно от 1 часа до 24 часов, еще более предпочтительно от 2 часов до 12 часов, еще более предпочтительно от 3 часов до 10 часов и еще более предпочтительно от 4 часов до 5 часов.

14. Способ по п. 1, в котором неметаллизированный углеродсодержащий материал приводят в контакт с кислородсодержащим газом в непрерывном процессе.

15. Способ по п. 1, в котором парциальное давление кислорода на стадии (i) составляет от приблизительно -999 мбар(изб.) до приблизительно 20 бар(изб.), от

приблизительно -500 мбар(изб.) до приблизительно 10 бар(изб.), от приблизительно -250 мбар(изб.) до приблизительно 5 бар(изб.), от приблизительно -200 мбар(изб.) до приблизительно 2 бар(изб.), от приблизительно -150 мбар(изб.) до приблизительно 1 бар(изб.) или от приблизительно -100 мбар(изб.) до приблизительно 500 мбар(изб.).

5 16. Способ по любому из пп. 1-15, в котором стадия контактирования неметаллизированной углеродсодержащей добавки с кислотой осуществляется перед стадией (i).

17. Способ по п. 16, в котором кислота находится в виде водного раствора, в котором кислота находится в количестве от 1 масс. % до 99 масс. % водного раствора,  
10 предпочтительно от 5 масс. % до 95 масс. %, более предпочтительно от 10 масс. % до 90 масс. %, еще более предпочтительно от 20 масс. % до 70 масс. %, еще более предпочтительно от 25 масс. % до 50 масс. % и еще более предпочтительно от 30 масс. % до 35 масс. %, водного раствора.

18. Способ по п. 16, в котором кислота представляет собой неорганическую кислоту,  
15 причем предпочтительно кислоту выбирают из вольфрамовой кислоты, серной кислоты, фосфорной кислоты, азотной кислоты, соляной кислоты и их смесей, причем более предпочтительно кислота представляет собой азотную кислоту.

19. Неметаллизированная углеродсодержащая добавка для гидропереработки тяжелых нефтей и/или нефтяных остатков,  
20 причем указанная неметаллизированная углеродсодержащая добавка получена двухстадийной обработкой неметаллизированного углеродсодержащего материала на стадии (i) кислотой и на стадии (ii) кислородсодержащим газом при температуре по меньшей мере 120°C, и

25 причем неметаллизированная углеродсодержащая добавка характеризуется средним размером пор от 2 нм до 10 нм и площадью поверхности от 300 м<sup>2</sup>/г до 800 м<sup>2</sup>/г.

30

35

40

45