



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009117172/04, 04.10.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.10.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.10.2006 US 60/850,109(43) Дата публикации заявки: **20.11.2010** Бюл. № 32(45) Опубликовано: **20.04.2012** Бюл. № 11(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 20050139522 A1, 20.06.2005. WO**
2005066310 A, 21.07.2005. SU 1029830 A,
07.07.1983. SU 1507213 A, 07.09.1989.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **06.05.2009**(86) Заявка РСТ:
US 2007/080429 (04.10.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/045755 (17.04.2008)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Е.В. Воробьевой

(72) Автор(ы):

БХАН Опиндер Кишан (US),
ВЕЛЛИНГТОН Скотт Ли (US)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОЧИЩЕННОГО ПРОДУКТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке углеводородного сырья. Изобретение касается способа получения неочищенного продукта, включающего контактирование углеводородного сырья, где углеводородное сырье имеет вязкость, по меньшей мере, 500 сСт при 37,8°C, с водородом в присутствии одного или нескольких катализаторов, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; причем неочищенный продукт имеет вязкость не более 50% от вязкости углеводородного сырья

при 37,8°C; и где Р-фактор смеси углеводородное сырье/суммарный продукт составляет, по меньшей мере 1,0, при этом вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445 и Р-фактор определяют по стандарту ASTM метод D7060; где, по меньшей мере, один катализатор включает металл (металлы) 6-10-й групп в сочетании с носителем и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 до 180 Å; причем катализатор включает, по меньшей мере, 0,01 грамма алюмосиликата на 1 грамм катализатора; и где условия контактирования регулируют при температуре от 370 до 450°C, парциальном

давлении водорода не более 7 МПа и объемной скорости подачи жидкости, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹. Изобретение также относится к катализатору для получения неочищенного продукта. Технический результат - неочищенный продукт с содержанием остатка

не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье и/или пониженным значением вязкости, которое составляет не более 50% по отношению к содержанию остатка и/или значению вязкости в углеводородном сырье. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 27 ил., 35 пр.

RU 2 4 4 8 1 5 2 C 2

RU 2 4 4 8 1 5 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10G 45/04 (2006.01)**C10G 45/08** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009117172/04, 04.10.2007**(24) Effective date for property rights:
04.10.2007

Priority:

(30) Priority:
06.10.2006 US 60/850,109(43) Application published: **20.11.2010 Bull. 32**(45) Date of publication: **20.04.2012 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **06.05.2009**(86) PCT application:
US 2007/080429 (04.10.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/045755 (17.04.2008)

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. E.V. Vorob'evoy**

(72) Inventor(s):

**BKhAN Opinder Kishan (US),
VELLINGTON Skott Li (US)**

(73) Proprietor(s):

**ShELL INTERNEhShNL RISERCh
MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)****(54) CRUDE PRODUCT OBTAINING METHODS**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention refers to crude product obtaining method involving contact of hydrocarbon raw material, where hydrocarbon raw material has viscosity at least of 500 cSt at 37.8°C, with hydrogen in presence of one or several catalysts so that total product can be obtained, which includes crude product, where crude product represents liquid mixture at 25°C and pressure of 0.101 MPa. At that, crude product has viscosity of not more than 50% of viscosity of hydrocarbon raw material at 37.8°C; and where P-factor of hydrocarbon raw material/total product mixture is at least 1.0. At that, viscosity is determined as per ASTM, method D445, and P-factor is determined as per ASTM, method D7060; where at least one catalyst includes metal (metals)

of 6-10 groups in combination with carrier and has pore distribution as per sizes with average pore diameter in the range of 50 to 180 Å; at that, catalyst includes at least 0.01 gram of aluminium silicate per 1 gram of catalyst; and where contact conditions are controlled at temperature of 370 to 450°C, partial hydrogen pressure of not more than 7 MPa and volume rate of liquid supply of at least 0.1 h⁻¹. Invention also refers to catalyst for obtaining crude product.

EFFECT: crude product with residue content of not more than 90 percent of residue content in hydrocarbon raw material or reduced viscosity value which represents not more than the half in relation to residue content or viscosity value in hydrocarbon raw material.

14 cl, 27 dwg, 34 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к устройствам, способам и катализаторам для переработки углеводородного сырья и к композициям, которые могут быть получены с использованием таких устройств, способов и катализаторов.

Более конкретно, описанные в этом изобретении определенные варианты относятся к устройствам, способам и катализаторам для превращения углеводородного сырья в суммарный продукт, причем этот суммарный продукт включает неочищенный продукт, который представляет собой жидкую смесь при 25°C и давлении 0,101 МПа, и имеет одну или несколько характеристик, которые улучшены по сравнению с аналогичными характеристиками углеводородного сырья.

Уровень техники

Сырье, которое имеет одну или несколько неподходящих характеристик, не позволяющих экономично транспортировать или перерабатывать это сырье с использованием традиционного оборудования, обычно называют "невыгодным сырьем".

Невыгодное сырье может включать кислотные компоненты, которые дают вклад в суммарное кислотное число ("СКЧ") неочищенного сырья. Невыгодное сырье с относительно высоким СКЧ может давать вклад в коррозию металлических деталей в ходе транспорта и/или переработки невыгодного сырья. Удаление кислотных компонентов из невыгодного сырья может включать химическую нейтрализацию кислотных компонентов различными основаниями. В качестве альтернативы, в транспортном оборудовании и/или оборудовании для переработки могут быть использованы металлы, устойчивые к коррозии. Применение металлов, устойчивых к коррозии, часто приводит к значительным затратам, и поэтому использование устойчивых к коррозии металлов в имеющемся оборудовании может быть нежелательным. Другой способ подавления коррозии может включать добавление ингибиторов коррозии в невыгодное сырье до транспорта и/или переработки невыгодного сырья. Применение ингибиторов коррозии может отрицательно воздействовать на оборудование, используемое для переработки сырья, и/или на качество продуктов, полученных из такого сырья.

Невыгодное сырье часто содержит относительно большое количество остатка. Невыгодное сырье с высоким содержанием остатка обычно приводит к затруднениям, а его транспорт и/или переработка с помощью традиционного оборудования является дорогостоящим.

Невыгодное сырье может содержать относительно высокие количества загрязняющих металлов, например никеля, ванадия и/или железа. В ходе переработки такого сырья, загрязняющие металлы и/или соединения загрязняющих металлов могут осаждаться на поверхности катализатора или в объеме пустот катализатора. Такие отложения могут вызвать уменьшение активности катализатора.

В ходе переработки невыгодного сырья, на поверхности катализатора может с высокой скоростью образоваться и/или осаждаться кокс. Регенерация каталитической активности катализатора, загрязненного коксом, может быть дорогостоящей. Кроме того, высокие температуры, используемые в ходе регенерации, могут снизить активность катализатора и/или вызвать разрушение катализатора.

Невыгодное сырье может включать металлы в солях металлов органических кислот (например, кальция, калия и/или натрия). Металлы в солях металлов органических кислот обычно не отделяются от невыгодного сырья с использованием традиционных процессов, например деминерализации и/или кислотной промывки.

В традиционных способах часто сталкиваются с процессами, в которых присутствуют металлы в солях металлов органических кислот. В отличие от никеля и ванадия, которые обычно осаждаются вблизи наружной поверхности катализатора, металлы в солях металлов с органическими кислотами преимущественно могут осаждаться в объеме пустот между частицами катализатора, особенно наверху слоя катализатора. Осаждение загрязнений, например металлов в солях металлов и органических кислот, наверху слоя катализатора, обычно приводит к увеличению перепада давления по слою и может эффективно закупорить слой катализатора.

Кроме того, металлы в солях металлов с органическими кислотами могут вызывать быструю дезактивацию катализаторов.

Невыгодное сырье часто включает органически связанные гетероатомы (например, сера, кислород и азот). В некоторых случаях, органически связанные гетероатомы могут оказывать вредное воздействие на катализаторы.

Невыгодное сырье может содержать органические кислородсодержащие соединения. Могут возникнуть проблемы в ходе эксплуатации оборудования, в котором перерабатывается невыгодное сырье с содержанием кислорода, по меньшей мере, 0,002 грамм кислорода на 1 грамм невыгодного сырья. При нагревании органических кислородсодержащих соединений в ходе переработки могут образоваться высшие продукты окисления (например, кетоны и/или кислоты, образовавшиеся в результате окисления спиртов, и/или кислоты, образовавшиеся в результате окисления простых эфиров), которые трудно удалить из переработанного сырья, и/или которые могут разъедать/загрязнять оборудование в ходе эксплуатации и вызывать закупорку транспортных трубопроводов.

Невыгодное сырье может содержать основные соединения азота (например, пиридин, хинолины, изохинолины, бензохинолины, пирролы, карбозолы, бензокарбозолы, и их гомологи). Основные соединения азота могут оказывать вредное воздействие на катализаторы, используемые в процессах крекинга, и таким образом, снижать эффективность процесса крекинга. При нагревании основных соединений азота в ходе переработки могут образоваться высокомолекулярные соединения, которые дают вклад в образование смол в технологических установках.

Невыгодное сырье может включать углеводороды с дефицитом водорода. При переработке углеводородов с дефицитом водорода обычно необходимо добавлять соответствующие количества водорода, особенно, если образуются ненасыщенные соединения в результате протекания процессов крекинга. Для предотвращения образования кокса из ненасыщенных соединений в ходе переработки может потребоваться гидрогенизация, для которой обычно следует применять активный катализатор гидрирования. Производство водорода является дорогим, так же как и его транспорт к установкам для переработки.

Кроме того, для невыгодного сырья имеется тенденция к нестабильности в ходе переработки в традиционном оборудовании. Нестабильность сырья обычно приводит к фазовому разделению компонентов в ходе переработки и/или образованию нежелательных побочных продуктов (например, сероводорода, воды и диоксида углерода).

В традиционных процессах часто отсутствует возможность изменения выбранной характеристики невыгодного сырья без одновременного существенного изменения других характеристик невыгодного сырья. Например, в традиционных процессах часто отсутствует возможность существенного снижения СКЧ в невыгодном сырье, наряду с одновременным лишь желательным изменением содержания определенных

компонентов (таких как сера или металлические загрязнения) в невыгодном сырье.

Некоторые способы улучшения качества сырья включают добавление разбавителя в невыгодное сырье с целью снижения массовой доли компонентов, дающих вклад в невыгодные характеристики. Однако добавление разбавителя обычно повышает стоимость переработки невыгодного сырья вследствие затрат на разбавитель и/или повышения затрат на обработку невыгодного сырья. Добавление разбавителя к невыгодному сырью в некоторых случаях может снизить стабильность такого сырья.

В патентах США №№6,554,994 выдан Reynolds и др.; 6,547,957 Sudhakar и др.; 6,436,280 Harle и др.; 6,277,269 Meyers и др.; 6,162,350 Soled и др.; 6,063,266 Grande и др.; 5,928,502 Bearden и др.; 5,928,501 Sudhakar и др.; 5,914,030 Bearden и др.; 5,897,769 Trachte и др.; 5,871,636 Trachte и др.; и 5,851,381 Tanaka и др.; 5,322,617 de Bruijn и др.; 4,992,163 Aldridge и др.; 4,937,222 Angevine и др.; 4,886,594 Miller; 4,746,419 Peck и др.; 4,548,710 Simpson; 4,525,472 Morales и др.; 4,457,836 Seiver и др.; 4,499,203 Toulhoat и др.; 4,389,301 Dahlberg и др.; 4,191,636 Fukui и др.; в опубликованных заявках на патент США №№20050133414 - 20050133418 выданы Bhan и др.; 20050139518 - 20050139522 Bhan и др.; 20050145543 Bhan и др.; 20050150818 Bhan и др.; 20050155908 Bhan и др.; 20050167320 Bhan и др.; 20050167324 - 20050167332 Bhan и др.; 20050173301 - 20050173303 Bhan и др.; 20060060510 Bhan; и в заявках на патент США с порядковыми №№11/400,542; 11/400,294; 11/399,843; 11/400,628; и 11/400,295, которые все имеют название "Устройства, способы и катализаторы для получения неочищенного продукта" и имеют дату подачи 7 апреля 2006; №№11/425,979; 11/425,983; 11/425,985 Bhan, которые все имеют название "Устройства, способы и катализаторы для получения неочищенного продукта" и имеют дату подачи 6 июня 2006, описаны различные способы, устройства и катализаторы для переработки сырья.

В итоге, невыгодное сырье обычно обладает нежелательными характеристиками (например, относительно высокое содержание остатка, склонность к нестабильности в ходе переработки и/или тенденция к потреблению относительно больших количеств водорода в ходе обработки). Другие нежелательные характеристики включают относительно высокое содержание нежелательных компонентов (например, остатка, органически связанных гетероатомов, металлических загрязнений, металлов в солях металлов и органических кислот и/или органических кислородсодержащих соединений).

Такие характеристики обычно приводят к проблемам при традиционном транспорте и/или к проблемам для технологического оборудования, в том числе к проблемам повышенной коррозии, снижения срока службы катализатора, блокирования процесса и/или повышенного потребления водорода в ходе обработки. Таким образом, существует значительная экономическая и техническая потребность в усовершенствованных устройствах, способах и/или катализаторах для превращения невыгодного сырья в неочищенные продукты, имеющие более желательные характеристики. Кроме того, существует значительная экономическая и техническая потребность в устройствах, способах и/или катализаторах, с использованием которых возможно изменение выбранных характеристик невыгодного сырья при одновременном селективном изменении других характеристик невыгодного сырья.

Краткое раскрытие изобретения

В основном, описанное здесь изобретение относится к устройствам, способам и катализаторам для превращения углеводородного сырья в суммарный продукт, содержащий неочищенный продукт и, в некоторых вариантах воплощения, неконденсирующийся газ. Кроме того, описанное здесь изобретение в целом относится

к композициям, которые имеют новые сочетания компонентов. Такие композиции могут быть получены с использованием устройств и способов, описанных в изобретении.

В некоторых вариантах осуществления изобретение относится к способу получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, причем углеводородное сырье содержит, по меньшей мере, 0,1 ч./млн, по массе молибдена, углеводородное сырье содержит Ni/V/Fe, по меньшей мере, 10 ч./млн, по массе, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов, причем катализатор с металлами из групп 6-10 имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор до 150 ангстрем (Å); причем регулируются условия контактирования: температура, по меньшей мере, 300°C, парциальное давление водорода не более 7 МПа, и объемная скорость подачи жидкости (ОСПЖ), по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет содержание молибдена не более 90% от содержания молибдена в углеводородном сырье и содержание Ni/V/Fe между 80% и 120% от содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье, где содержание молибдена и Ni/V/Fe определяют по стандарту ASTM метод D5708, а средний диаметр пор определяют по стандарту ASTM метод D4284.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем этот неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, углеводородное сырье имеет, на 1 грамм углеводородного сырья, суммарное содержание Ni/V/Fe, по меньшей мере, 0,00002 грамма, и суммарное содержание C₅ и C₇ асфальтенов, по меньшей мере, 0,01 грамм, и, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальное давление водорода, не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, с целью получения неочищенного продукта, причем неочищенный продукт имеет содержание Ni/V/Fe между 80% и 120% от содержания Ni/V/Fe углеводородного сырья и суммарное содержание C₅ и C₇ асфальтенов, не более 90%, от содержания C₅ и C₇ асфальтенов в углеводородном сырье, где содержание C₅ и C₇ асфальтенов представляет собой сумму C₅ асфальтенов, определяемую по стандарту ASTM метод D2007 и C₇ асфальтенов, определяемую по стандарту ASTM метод D3279.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который включает контактирование углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, углеводородное сырье имеет, на 1 грамм углеводородного сырья, суммарное содержание Ni/V/Fe, по меньшей мере,

0,00002 грамма, и вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C, и, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальное давление водорода не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет содержание Ni/V/Fe между 80% и 120% от содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье и вязкость при 37,8°C, не более 50% от вязкости углеводородного сырья при 37,8°C, причем вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который включает контактирование углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, углеводородное сырье имеет, на 1 грамм углеводородного сырья, суммарное содержание Ni/V/Fe, по меньшей мере, 0,00002 грамма, и суммарное содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма, и, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальное давление водорода не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет содержание Ni/V/Fe между 80% и 120% от содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье, и содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье, где содержание Ni/V/Fe определяют по стандарту ASTM метод D5708, и содержание остатка определяют по стандарту ASTM метод D5307.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который включает контактирование углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, расположенным в одной или нескольких зонах контактирования реактора с неподвижным слоем, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, углеводородное сырье имеет, на 1 грамм углеводородного сырья, суммарное содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма, и, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальное давление водорода не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, чтобы получить неочищенный продукт, который имеет содержание остатка не более 90%, от содержания остатка в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет углеводородную композицию, которая содержит на 1 грамм углеводородной композиции: по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 38°C и 200°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 204°C и 343°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 343°C и 650°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с температурой

начала кипения, по меньшей мере, 650°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,000150 грамма Ni/V/Fe; и не более 0,01 грамма C₅ асфальтенов.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который включает контактирование углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, углеводородное сырье имеет вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C; по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при температуре от 370°C до 450°C, парциальное давление водорода не более 7 МПа, и объемная скорость подачи жидкости (ОСПЖ), по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет вязкость при 37,8°C не более 50% от вязкости углеводородного сырья при 37,8°C, и где Р-фактор смеси углеводородное сырье/суммарный продукт составляет, по меньшей мере, 1,0 в ходе контактирования, причем вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445, и Р-фактор определяют по стандарту ASTM метод D7060.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ переработки углеводородного сырья, который включает контактирование углеводородного сырья с водородом в присутствии одного или нескольких катализаторов, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, и углеводородное сырье имеет вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода не более 7 МПа и температуре не более 450°C, так чтобы Р-фактор смеси углеводородное сырье/суммарный продукт оставался равным, по меньшей мере, 1,0, суммарное потребление водорода составляет не более 80 нм³/м³, и неочищенный продукт имеет вязкость при 37,8°C не более 50% от вязкости углеводородного сырья, причем вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445, и Р-фактор определяют по стандарту ASTM метод D7060.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описано устройство для переработки углеводородного сырья, которое включает верхнюю систему контактирования, содержащую один или несколько катализаторов, причем, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов; в котором при контактировании первого сырья, имеющего вязкость, по меньшей мере, 100 сСт при 37,8°C, с одним или несколькими катализаторами в верхней системе контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальном давлении водорода не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, получают неочищенный продукт, имеющий вязкость при 37,8°C не более 50% от вязкости первого сырья при 37,8°C; и нижнюю систему контактирования, сочлененную с верхней системой контактирования и имеющую конфигурацию для приема и переработки сырья, выходящего из верхней системы контактирования, где нижняя система контактирования имеет конфигурацию для вовлечения сырья, покидающего верхнюю систему контактирования, в процесс крекинга.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описано устройство для переработки углеводородного сырья, которое включает: верхнюю систему

контактирования, содержащую один или несколько катализаторов, причем, по меньшей мере, один из катализаторов содержит один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; в котором при контактировании первого сырья, имеющего вязкость, по меньшей мере, 100 сСт при 37,8°C, с одним или несколькими катализаторами в верхней системе контактирования при температуре, по меньшей мере, 300°C, парциальном давлении водорода не более 7 МПа, и ОСПЖ, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹, получают неочищенный продукт, имеющий вязкость при 37,8°C не более 50% от вязкости первого сырья при 37,8°C; и нижнюю систему контактирования, сочлененную с верхней системой контактирования и имеющую конфигурацию для приема и переработки сырья, выходящего из верхней системы контактирования, причем нижняя система контактирования содержит установку деасфальтизации.

В некоторых вариантах осуществления в изобретении описано устройство для получения неочищенного продукта, которое включает верхнюю систему контактирования, содержащую один или несколько катализаторов, причем, по меньшей мере, один из катализаторов верхней системы содержит на 1 грамм катализатора, от 0,0001 грамма до 0,1 грамма одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, в котором при контактировании углеводородного сырья, имеющего содержание молибдена, по меньшей мере, 0,1 ч./млн по массе и, по меньшей мере, 0,1 грамма остатка на 1 грамм углеводородного сырья, с одним или несколькими катализаторами в верхней системе контактирования при температуре не более 450°C и давлении 7 МПа образуется смесь углеводородное сырье/суммарный продукт, причем эта смесь углеводородное сырье/суммарный продукт имеет содержание молибдена не более 90% от молибдена в углеводородном сырье; и нижнюю систему контактирования, сочлененную с верхней системой контактирования и имеющую конфигурацию для приема смеси углеводородное сырье/суммарный продукт, причем нижняя система контактирования содержит один или несколько катализаторов, по меньшей мере, один из нижних катализаторов содержит, на 1 грамм катализатора, по меньшей мере, 0,1 грамма одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов, причем катализатор с металлом из групп 6-10 имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор между 50 Å и 150 Å, где при контактировании смеси углеводородное сырье/суммарный продукт при температуре не более 450°C и давлении 7 МПа образуется суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, и неочищенный продукт имеет содержание молибдена не более 90% от содержания молибдена в углеводородном сырье и не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье. Кроме того, изобретение обеспечивает способ получения неочищенного продукта с пониженным содержанием молибдена, с использованием указанного устройства.

В некоторых вариантах согласно изобретению получается углеводородная композиция, которая включает, по меньшей мере, 0,1 ч./млн, по массе молибдена; по меньшей мере, 0,01 грамма углеводородов, имеющих распределение диапазона кипения между 38°C и 200°C, на 1 грамм углеводородной композиции; и, по меньшей

мере, 0,1 грамма углеводов, имеющих распределение диапазона кипения между 343°C и 650°C, на 1 грамм углеводородной композиции.

В некоторых вариантах осуществления изобретение обеспечивает способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа, причем углеводородное сырье имеет содержание основного азота, по меньшей мере, 0,0001 грамма на 1 грамм углеводородного сырья, по меньшей мере, один из катализаторов имеет, по меньшей мере, 0,01 грамма одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов на 1 грамм катализатора, причем катализатор с металлом из групп 6-10 имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор между 50 Å и 180 Å; и регулируются условия контактирования при давлении, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 300°C, чтобы получить неочищенный продукт, где неочищенный продукт имеет содержание основного азота не более 90% от содержания основного азота в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение обеспечивает способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; углеводородное сырье имеет содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма на 1 грамм углеводородного сырья; и, по меньшей мере, один из катализаторов может быть получен путем сочетания: нанесенного катализатора; одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и носителя; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, чтобы получить неочищенный продукт; причем неочищенный продукт имеет содержание остатка, не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, причем неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; углеводородное сырье имеет содержание остатка микроуглерода (ОМУ), по меньшей мере, 0,0001 грамма на 1 грамм углеводородного сырья; и, по меньшей мере, один из катализаторов имеет: один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и один или несколько металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет содержание ОМУ не более 90% от содержания ОМУ в углеводородном сырье, где содержание

ОМУ определяют по стандарту ASTM метод D4530.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет способ получения неочищенного продукта, который заключается в обеспечении одного или нескольких катализаторов в зоне контактирования, где, по меньшей мере, один из катализаторов представляет собой катализатор с металлом из группы 6, где катализатор с металлом из группы 6 получают с использованием способа, включающего: сочетание одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов с носителем, чтобы образовалась смесь; и нагревание смеси до температуры не более 200°C с образованием высушенного катализатора с металлом из группы 6; контактирование углеводородного сырья с высушенным катализатором с металлом из группы 6, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; причем углеводородное сырье имеет содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма на 1 грамм углеводородного сырья, и где при контакте углеводородного сырья с высушенным катализатором, последний, по меньшей мере, частично сульфидируется; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, так чтобы неочищенный продукт имел содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет способ получения неочищенного продукта, который включает контактирование углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который содержит неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; углеводородное сырье имеет содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма на 1 грамм углеводородного сырья; и, по меньшей мере, один из катализаторов имеет не более 0,1 грамма на 1 грамм катализатора: один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и один или несколько металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов, и распределение пор по размерам, при среднем диаметре пор между 50 Å и 120 Å; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, чтобы получить неочищенный продукт, причем неочищенный продукт имеет содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании неочищенного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; неочищенное сырье имеет содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма на 1 грамм неочищенного сырья; и в котором, по меньшей мере, один из катализаторов имеет, на 1 грамм катализатора, по меньшей мере, 0,3 грамма: одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из групп 6-10 Периодической таблицы

элементов; и связующее; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, так чтобы неочищенный продукт имел содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье.

5 В некоторых вариантах осуществления в изобретении описан способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт
10 представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; углеводородное сырье имеет содержание остатка, по меньшей мере, 0,1 грамма на 1 грамм углеводородного сырья; и, по меньшей мере, один из катализаторов может быть получен путем сочетания: минерального оксида, имеющего средний диаметр частиц не более 500 микрометров; один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или
15 одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и носитель; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода, по меньшей мере, 3 МПа и температуре, по меньшей мере, 200°C, чтобы получить неочищенный продукт; где
20 неочищенный продукт имеет содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет способ получения неочищенного продукта, который заключается в контактировании углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами, чтобы получить
25 суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; углеводородное сырье имеет вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C; и, по меньшей мере, один из катализаторов может быть получен путем сочетания: частиц минерального оксида; одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или
30 одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и носителя; и регулируются условия контактирования при парциальном давлении водорода не более 7 МПа и температуре не более 500°C, чтобы получить неочищенный продукт; причем неочищенный продукт
35 имеет значение вязкости не более 50% от вязкости углеводородного сырья.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предоставляет катализатор, который включает носитель, минеральные оксиды, и один или несколько металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений
40 одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, причем катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 80 Å, и катализатор может быть получен путем сочетания: частиц минерального оксида; одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких
45 металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и носителя.

В дополнительных вариантах осуществления признаки конкретных вариантов могут сочетаться с признаками других вариантов. Например, признаки одного варианта могут сочетаться с признаками любых других вариантов.

50 В дополнительных вариантах осуществления неочищенные продукты могут быть получены с использованием любых способов и устройств, описанных в настоящем изобретении.

В дальнейших вариантах осуществления дополнительные признаки могут

добавляться к описанным здесь конкретным вариантам.

Краткое описание чертежей

Преимущества настоящего изобретения станут очевидными для специалистов в этой области техники с помощью следующего подробного описания и со ссылкой на

сопровождающие чертежи, в которых:
Фигура 1 представляет собой схематический вариант воплощения устройства для контактирования.

Фигуры 2А и 2В представляют собой схемы вариантов воплощения устройств для контактирования, которые содержат две зоны контактирования.

Фигуры 3А и 3В представляют собой схемы вариантов воплощения устройств для контактирования, которые содержат три зоны контактирования.

Фигура 4 представляет собой схему варианта воплощения зоны разделения в сочетании с устройством для контактирования.

Фигура 5 представляет собой схему варианта воплощения зоны смешения в сочетании с устройством для контактирования.

Фигура 6 представляет собой схему варианта сочетания зоны разделения, устройства контактирования и зоны смешения.

Фигура 6 представляет собой схематический вариант воплощения зоны смешения в сочетании с системой контактирования.

На фиг.7 приведен спектр комбинационного рассеяния ванадиевого катализатора и различных молибденовых катализаторов.

На фиг.8 приведена таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенного продукта для варианта контактирования неочищенного сырья с тремя катализаторами.

На фиг.9 представлена графическая зависимость средневзвешенной температуры слоя от продолжительности пробега для варианта осуществления контактирования неочищенного сырья с одним или несколькими катализаторами.

На фиг.10 приведена таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенного продукта для варианта контактирования неочищенного сырья с двумя катализаторами.

На фиг.11 приведена другая таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенного продукта для варианта контактирования неочищенного сырья с двумя катализаторами.

На фиг.12 приведена таблица свойств неочищенного сырья и неочищенных продуктов для варианта контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.13 представлена графическая зависимость Р-фактора неочищенных продуктов от продолжительности пробега для вариантов осуществления контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.14 представлена графическая зависимость суммарного поглощения водорода неочищенным сырьем от продолжительности пробега для вариантов контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.15 приведена графическая зависимость содержания остатка, выраженного в массовых процентах, в неочищенных продуктах от продолжительности пробега для вариантов контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.16 приведена графическая зависимость изменения удельного веса по API для неочищенных продуктов от продолжительности пробега для вариантов контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.17 приведена графическая зависимость изменения содержания кислорода, выраженного в массовых процентах, в неочищенных продуктах от продолжительности пробега для вариантов контактирования неочищенного сырья с четырьмя различными каталитическими системами.

На фиг.18 приведена таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенных продуктов для вариантов контактирования неочищенного сырья с каталитическими системами, которые содержат различные количества молибденового катализатора и ванадиевого катализатора, с каталитическими системами, которые содержат ванадиевый катализатор и молибден/ванадиевый катализатор, и со стеклянными шариками.

На фиг.19 приведена таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенных продуктов для вариантов контактирования неочищенного сырья с одним или несколькими катализаторами при различных значениях объемной скорости подачи жидкости.

На фиг.20 приведена таблица типичных характеристик неочищенного сырья и неочищенных продуктов для вариантов контактирования неочищенного сырья при различных температурах контактирования.

На фиг.21 приведена таблица характеристик неочищенного сырья и неочищенных продуктов для вариантов контактирования неочищенного сырья при длительности больше, чем 500 часов.

На фиг.22 приведена таблица характеристик неочищенного сырья и неочищенных продуктов для вариантов контактирования неочищенного сырья с молибденовым катализатором.

На фиг.23 приведена таблица характеристик углеводородного сырья и неочищенного продукта для вариантов контактирования углеводородного сырья с двумя катализаторами.

На фиг.24 приведена таблица характеристик углеводородного сырья и неочищенного продукта для вариантов контактирования углеводородного сырья с двумя катализаторами.

На фиг.25 приведена таблица характеристик углеводородного сырья и неочищенного продукта для варианта контактирования углеводородного сырья с высушенным катализатором.

Хотя это изобретение восприимчиво к различным видоизменениям и альтернативным формам, его конкретные варианты воплощения показаны с помощью примеров в чертежах. Чертежи могут быть выполнены не в масштабе. Следует понимать, что чертежи, а также подробное описание не предназначены для ограничения этого изобретения описанными конкретными формами, а наоборот, это изобретение будет защищать все видоизменения, эквиваленты и альтернативы, которые относятся к замыслу и к сфере действия настоящего изобретения, как определено в приложенной формуле изобретения.

Подробное раскрытие изобретения

Определенные варианты воплощения изобретения описаны в этой заявке более подробно. Используемые в ней термины означают следующее.

Сокращение "ASTM" относится к Американскому стандарту на испытание

материалов.

"Показатель удельного веса API" относится к удельному весу API при 15,5°C (60°F). Удельный вес API (в градусах) определяется по методу ASTM D6822.

5 Процентное содержание атомарного водорода и процентное содержание атомарного углерода для углеводородного сырья и неочищенного продукта определяется по стандарту ASTM метод D5291.

10 Распределение диапазона выкипания для углеводородного сырья и/или неочищенного продукта определяется по стандарту ASTM метод D5307, если не упомянуто другое.

Термин "C₅ асфальтены" относится к асфальтенам, которые нерастворимы в н-пентане. Содержание C₅ асфальтенов определяют по стандарту ASTM метод D2007.

15 Термин "C₇ асфальтены" относится к асфальтенам, которые нерастворимы в н-гептане. Содержание C₅ асфальтенов определяют по стандарту ASTM метод D3279.

Термин "металл (металлы) группы X" относится к одному или нескольким металлам группы X Периодической таблицы элементов и/или к одному или нескольким соединениям одного или нескольких металлов группы X Периодической таблицы элементов, где X соответствует номеру группы (например, 1-12)
20 Периодической таблицы элементов. Например, выражение "металл (металлы) группы 6" относится к одному или нескольким металлам из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или к одному или нескольким соединениям одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов.

25 "Элемент (элементы) группы X" относится к одному или нескольким элементам группы X Периодической таблицы элементов, и/или одному или нескольким соединениям одного или нескольких элементов из группы X Периодической таблицы элементов, где X соответствует номеру группы (например, 13-18) Периодической таблицы элементов. Например, выражение "элемент (элементы) группы 15" относится
30 к одному или нескольким элементам из группы 15 Периодической таблицы элементов и/или одному или нескольким соединениям одного или нескольких элементов из группы 15 Периодической таблицы элементов.

В объеме этого изобретения, масса металла из Периодической таблицы элементов, масса соединения металла из Периодической таблицы элементов, масса элемента из
35 Периодической таблицы элементов или масса соединения элемента из Периодической таблицы элементов рассчитывается как масса металла или масса элемента. Например, при использовании 0,1 грамма MoO₃ на 1 грамм катализатора, расчетная масса металлического молибдена в катализаторе составляет 0,067 грамма на 1 грамм
40 катализатора.

Термин "содержание" относится к массе компонента в субстрате (например, углеводородном сырье, суммарном продукте или неочищенном продукте), выраженной как весовая доля или весовое процентное содержание, в расчете на суммарную массу субстрата. Сокращение "ч./млн по массе" относится к миллионным
45 долям по массе.

Термин "неочищенное сырье" относится к сырой нефти и/или невыгодной сырой нефти, которая будет подвергаться переработке согласно изобретению.

Выражение "смесь неочищенного сырья/суммарного продукта" или
50 "углеводородное сырье/суммарный продукт" относится к смеси, которая контактирует с катализатором в ходе переработки.

Термин "дистиллят" относится к углеводородам с распределением диапазона выкипания между 204°C и 343°C (400-650°F) при 0,101 МПа. Содержание дистиллята

определяется по стандарту ASTM метод D5307.

Термин "гетероатомы" относится к кислороду, азоту и/или сере, которые содержатся в молекулярной структуре углеводорода. Содержание гетероатомов определяется по стандарту ASTM методы ASTM E385 для кислорода, D5762 для азота и D4294 для серы.

Выражение "общий основной азот" относится к азотсодержащим соединениям, которые имеют значение рКа меньше 40. Основной азот ("bn") определяют по стандарту ASTM метод D2896.

Термин "углеводородное сырье" относится к сырью, которое содержит углеводороды. Углеводородного сырья может включать (но без ограничений) сырую нефть, неблагоприятную сырую нефть, углеводороды, полученные в процессах нефтепереработки, или их смеси. Примеры углеводородного сырья, полученного в процессах нефтепереработки, включают (но без ограничений) мазут атмосферной перегонки, мазут вакуумной перегонки, вакуумные остатки, углеводороды, кипящие выше 538°C (1000°F), или их смеси.

Термин "источник водорода" относится к водороду, и/или соединению, и/или соединениям, которые в присутствии углеводородного сырья и катализатора взаимодействуют, обеспечивая водород для соединения (соединений) в углеводородном сырье. Источник водорода может включать в себя (но не ограничивается указанным) углеводороды (например, углеводороды C₁-C₄, такие как метан, этан, пропан и бутан), вода или их смеси. Материальный баланс сводится для того, чтобы оценить общее количество водорода, обеспечиваемое для одного или нескольких соединений в углеводородном сырье.

Выражение "прочность на раздавливание на плоской пластине" относится к сжимающему усилию, которое необходимо для раздавливания катализатора. Прочность на раздавливание на плоской пластине определяют по стандарту ASTM метод D4179.

Термин "ОСПЖ" относится к объемной скорости подачи жидкости на общий объем катализатора и выражается в обратных часах (h⁻¹). Общий объем катализатора рассчитывают путем суммирования всех объемов катализатора в зоне контактирования, как это определено в описании.

Термин "жидкая смесь" относится к композиции, которая включает в себя одно или несколько соединений, которые представляют собой жидкость при нормальной температуре и давлении (25°C, 0,101 МПа, в последующем называется "НТД"), или композиции, которая включает в себя сочетание одного или нескольких соединений, которые представляют собой жидкость при НТД, с одним или несколькими соединениями, которые являются твердыми при НТД.

Термин "Периодическая таблица" относится к Периодической таблице элементов, которая определена организацией International Union Pure and Applied Chemistry (ИЮПАК), ноябрь 2003.

"Металлы в солях металлов и органических кислот" относится к щелочным металлам, щелочноземельным металлам, цинку, мышьяку, хрому, или их сочетаниям. Содержание металлов в солях металлов и органических кислот определяют по стандарту ASTM метод D 1318.

"Остаток микроуглерода" ("ОМУ") относится к количеству углеродного остатка оставшегося после выпаривания и пиролиза субстрата. Содержание ОМУ определяется по стандарту ASTM метод D 4530.

"Содержание молибдена в углеводородном сырье" относится к содержанию

молибдена в сырье. Это содержание молибдена включает в себя количество неорганического молибдена и молибденорганических соединений в сырье. Содержание молибдена в углеводородном сырье определяют по стандарту ASTM метод D5807.

5 Термин "нафта" относится к углеводородным компонентам с распределением диапазона кипения между 38°C (100°F) и 200°C (392°F) при 0,101 МПа. Содержание нефти определяется по стандарту ASTM метод D5307.

Термин "Ni/V/Fe" относится к никелю, ванадию, железу или их сочетаниям.

10 "Содержание Ni/V/Fe" относится к содержанию никеля, ванадия, железа или их сочетаниям. Содержание Ni/V/Fe включает в себя неорганические соединения никеля, ванадия и железа и/или органические соединения никеля, ванадия и железа. Содержание Ni/V/Fe определяется по стандарту ASTM метод D5708.

15 Сокращение "Нм³/м³" относится к нормальным кубическим метрам газа на кубический метр сырья.

Выражение "органические кислородсодержащие соединения, не содержащие карбоксила" относится к органическим кислородсодержащим соединениям, которые не имеют карбоксильных (-CO₂-) групп. Органические кислородсодержащие соединения включают (но не ограничиваются), простые эфиры, циклические эфиры, спирты, ароматические спирты, кетоны, альдегиды, или их сочетания, в котором отсутствуют карбоксильные группы.

"Неконденсирующийся газ" относится к компонентам и/или смесям компонентов, которые являются газами при нормальной температуре и давлении.

25 "Фактор Р (пептизации)" или "Р-фактор" относится к численной величине, которая отражает тенденцию асфальтенов к флокуляции в углеводородном сырье. Р-фактор определяют по стандарту ASTM метод D7060.

Термины "диаметр пор", "средний диаметр пор" и "объем пор" относятся к диаметру пор, среднему диаметру пор и объему пор, которые определяют по стандарту ASTM метод D4284 (ртутная порозиметрия при контактном угле, равном 140°). Для определения этих величин может быть использован прибор Micromeritics® A9220 (фирма Micromeritics Inc., Norcross, Georgia, USA).

35 Термин "металлоорганика" относится к соединению, которое включает органическое соединение, связанное или находящееся в комплексе с металлом Периодической таблицы элементов. "Содержание металлоорганики" относится к суммарному содержанию металла в металлоорганических соединениях. Содержание металлоорганики определяют по стандарту ASTM метод D5807.

40 Термин "остаток" относится к компонентам, которые имеют распределение диапазона кипения выше 538°C (1000°F) при 0,101 МПа, что определяется по стандарту ASTM метод D5307.

45 Термин "осадок" относится к примесям и/или коксу, которые нерастворимы в смеси углеводородное сырье/суммарный продукт. Осадок определяют по стандарту ASTM метод D4807. Кроме того, осадок можно определять по тесту фильтрации в горячем состоянии фирмы Shell ("SHFST"), который описан Van Kernoort и др. в Jour. Inst. Pet., 1951, стр.596-604.

50 Сокращение "СКФБ" относится к стандартным кубическим футам газа на баррель (бочку) углеводородного сырья.

"Удельная поверхность" катализатора определяется по стандарту ASTM, метод D3663.

Сокращение "СКЧ" относится к суммарному кислотному числу, выраженному в

миллиграммах ("мг") КОН на 1 грамм ("г") образца. СКЧ определяется по стандарту ASTM метод D664.

Термин "отработанный катализатор" относится к одному или нескольким катализаторам, которые уже контактировали с углеводородным сырьем.

Отработанный катализатор включает (но не ограничивается) катализатор, который уже контактировал с углеводородным сырьем и который подвергнулся дополнительной обработке (например, регенерированные катализаторы).

Сокращение "ВГО" (вакуумный газойль) относится к компонентам с распределением диапазона выкипания между 343°C и 538°C (650-1000°F) при 0,101 МПа. Содержание ВГО определяется по стандарту ASTM метод D5307.

Термин "вязкость" относится к кинематической вязкости при 37,8°C (100°F). Вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445.

В контексте этой заявки следует понимать, что если величина, полученная для характеристики испытанной композиции, находится вне пределов испытанного способа, этот способ может быть повторно прокалиброван для испытания такой характеристики.

Сырье может быть добыто и/или перегнано в реторте из формаций, содержащих углеводороды, и затем стабилизировано. Обычно сырье может представлять собой твердое, полутвердое вещество и/или жидкость. Сырье может включать в себя сырую нефть. Стабилизация может включать в себя (но не ограничивается указанным) удаление неконденсирующихся газов, воды, солей, или их сочетаний, из сырья с получением стабилизированного сырья. Часто такая стабилизация может быть выполнена вблизи или на месте добычи и/или перегонки в реторте.

Обычно стабилизированное сырье не подвергается перегонке и/или фракционной дистилляции на перерабатывающей установке для того, чтобы получить составные компоненты со специфическим распределением диапазонов кипения (например, нефти, дистиллятов, ВГО и/или смазочных масел). Перегонка включает в себя (но не ограничивается указанным) способы атмосферной перегонки и/или способы вакуумной перегонки. Неперегнанное и/или нефракционированное стабилизированное сырье может включать в себя компоненты, которые имеют число атомов углерода больше 4, в количестве, по меньшей мере, 0,5 грамма компонентов на 1 грамм сырья. Примеры стабилизированного сырья включают в себя цельное сырье, отбензиненное сырье, обессоленное сырье, обессоленное отбензиненное сырье, или их сочетания. Термин "отбензиненный" относится к сырью, которое обработано таким образом, что удаляется, по меньшей мере, часть компонентов, имеющая температуру кипения ниже 35°C при 0,101 МПа. Обычно отбензиненное сырье имеет содержание таких компонентов не более 0,1 грамма, не более 0,05 грамма, или не более 0,02 грамма на 1 грамм отбензиненного сырья.

Некоторые виды стабилизированного сырья имеют такие характеристики, что стабилизированное сырье можно транспортировать до установок традиционной обработки с помощью транспортных средств (например, трубопроводов, автоцистерн или танкеров). Другие виды сырья имеют одну или несколько неподходящих характеристик, которые делают их невыгодными. Невыгодное сырье может быть неприемлемым для транспортных средств, и/или для обрабатывающего оборудования, таким образом, понижается экономическая значимость невыгодного сырья. Эта экономическая ценность может быть такой, что считается нецелесообразным добывать, транспортировать и/или перерабатывать сырье из продуктивного пласта, который включает в себя невыгодное сырье.

Характеристики невыгодного сырья могут включать в себя, но не ограничиваются указанным: а) СКЧ, по меньшей мере, 0,1, по меньшей мере, 0,3, или, по меньшей мере, 1; б) вязкость, по меньшей мере, 10 сСт; в) удельный вес API, не более 19 градусов, не более 15, или не более 10; д) суммарное содержание Ni/V/Fe, по меньшей мере, 0,00002 грамма, или, по меньшей мере, 0,0001 грамма Ni/V/Fe на 1 грамм сырья; е) суммарное содержание гетероатомов, по меньшей мере, 0,005 грамма гетероатомов на 1 грамм сырья; ф) содержание остатка, по меньшей мере, 0,01 грамма остатка на 1 грамм сырья; г) содержание C₅ асфальтенов, по меньшей мере, 0,04 грамма C₅ асфальтенов на 1 грамм сырья; h) содержание ОМУ, по меньшей мере, 0,02 грамма ОМУ на 1 грамм сырья; i) содержание металлов в солях металлов и органических кислот, по меньшей мере, 0,00001 грамма металлов на 1 грамм сырья; или j) их сочетания. В некоторых вариантах воплощения невыгодное сырье может включать в себя, на 1 грамм невыгодного сырья, по меньшей мере, 0,2 грамма остатка, по меньшей мере, 0,3 грамма остатка, по меньшей мере, 0,5 грамма остатка, или, по меньшей мере, 0,9 грамма остатка. В определенных вариантах воплощения невыгодное сырье может иметь СКЧ в диапазоне от 0,1 или 0,3 до 20, от 0,3 или 0,5 до 10, или от 0,4 или 0,5 до 5. В определенных вариантах воплощения невыгодное сырье может иметь содержание серы, на 1 грамм невыгодного сырья, по меньшей мере, 0,005, по меньшей мере, 0,01, или, по меньшей мере, 0,02 грамма.

В некоторых вариантах невыгодное сырье имеет характеристики, которые включают в себя (но не ограничиваются указанным): а) СКЧ, по меньшей мере, 0,5, или, по меньшей мере, 1; б) содержание кислорода, по меньшей мере, 0,005 грамма кислорода на 1 грамм невыгодного сырья; в) содержание C₅ асфальтенов, по меньшей мере, 0,04 грамма C₅ асфальтенов на 1 грамм невыгодного сырья; д) вязкость выше желательного значения (например, >10 сСт для углеводородного сырья с удельным весом API, по меньшей мере, 5; е) содержание металлов в солях металлов и органических кислот, по меньшей мере, 0,00001 грамма металлов на 1 грамм сырья; или ф) их сочетания.

В некоторых вариантах невыгодное сырье имеет характеристики, которые включают в себя (но не ограничиваются указанным): а) содержание основного азота, по меньшей мере, 0,0001 грамма соединений основного азота на 1 грамм невыгодного сырья; б) содержание молибдена, по меньшей мере, 0,1 ч./млн, по массе; в) содержание остатка, по меньшей мере, 0,3 грамма остатка на 1 грамм невыгодного сырья; или д) их сочетания.

Невыгодное сырье может включать в себя, на 1 грамм неблагоприятного сырья: по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона выкипания между 95°C и 200°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,01 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,001 грамма углеводов с распределением диапазона выкипания между 200°C и 300°C при 0,101 МПа; и, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона выкипания между 300°C и 400°C при 0,101 МПа; и, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона выкипания между 400°C и 650°C при 0,101 МПа.

Невыгодное сырье может включать в себя, на 1 грамм невыгодного сырья: по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения не более 100°C

при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 100°C и 200°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 200°C и 300°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 300°C и 400°C при 0,101 МПа; и, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 400°C и 650°C при 0,101 МПа.

Некоторые виды невыгодного сырья могут включать, на 1 грамм невыгодного сырья, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения не более 100°C при 0,101 МПа, кроме высококипящих компонентов. Обычно невыгодное сырье имеет, на 1 грамм невыгодного сырья, содержание таких углеводов не более 0,2 грамма или не более 0,1 грамма.

Некоторые виды невыгодного сырья могут включать, на 1 грамм невыгодного сырья, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения, по меньшей мере, 200°C при 0,101 МПа.

Некоторые виды невыгодного сырья могут включать, на 1 грамм невыгодного сырья, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,005 грамма, или, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводов с распределением диапазона кипения, по меньшей мере, 650°C.

Примеры неблагоприятной сырой нефти, которая может быть обработана с применением способов, описанных в этом изобретении, включают (но не ограничиваются указанным) нефти из следующих регионов мира: побережье Мексиканского залива США и южная Калифорния, битуминозные пески Канады, Бразильские бассейны Santos и Campos, Египетский Суэцкий залив, Чад, Северное море Соединенного Королевства, в открытом море Анголы, Китайский залив Bohai, залив Zulia (Венесуэлла), Малайзия и остров Суматра (Индонезия).

Обработка неблагоприятной сырой нефти может улучшить характеристики неблагоприятного сырья таким образом, что сырье станет приемлемым для транспорта и/или переработки.

Сырье может быть отбензиненным, как описано в изобретении. Неочищенный продукт, полученный при обработке сырья, как описано в изобретении, является подходящим для транспорта и/или переработки. Характеристики полученного неочищенного продукта более близки к соответствующим характеристикам промежуточной нефти Западного Техаса, чем к сырью, или ближе к соответствующим характеристикам нефти марки Brent, чем к сырой нефти, и, следовательно, повышается экономическая ценность нефтяного сырья. Такой неочищенный продукт может быть переработан с меньшей предварительной обработкой или без нее, в связи с этим увеличивается эффективность нефтепереработки. Предварительная обработка может включать обессеривание, деметаллизацию и/или атмосферную перегонку для того, чтобы удалить примеси из неочищенного продукта.

Обработка углеводородного сырья согласно описанному здесь изобретению может включать контактирование углеводородного сырья с катализатором (катализаторами) в зоне контактирования и/или комбинациях из двух или более зон

контактирования. В зоне контактирования может изменяться, по меньшей мере, одно свойство углеводородного сырья за счет контакта углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами по сравнению с таким же свойством углеводородного сырья. В некоторых вариантах контактирование осуществляется в присутствии источника водорода. В некоторых вариантах источником водорода является один или несколько углеводородов, которые в определенных условиях контактирования взаимодействуют с целью предоставления относительно небольших количеств водорода для соединений в углеводородном сырье.

На фиг.1 приведена схема устройства 100 контактирования, которое включает в себя предшествующую зону контактирования 102. Углеводородное сырье поступает в предшествующую зону контактирования 102 по трубопроводу 104 углеводородного сырья. Зона контактирования может представлять собой реактор, часть реактора, реактор со сложной структурой или их сочетания. Примеры зон контактирования включают реактор с составным слоем, реактор с неподвижным слоем, реактор с кипящим слоем, реактор с непрерывным перемешиванием (РНП), реактор с псевдоожиженным слоем, реактор с распылением и контактный аппарат типа жидкость/жидкость. В определенных вариантах осуществления устройство контактирования находится внутри или подключено к оборудованию за пределами технологического участка. Контакт углеводородного сырья с катализатором (катализаторами) в устройстве контактирования 100 может быть осуществлен непрерывно или как периодический процесс.

Зона контактирования может содержать один или несколько катализаторов (например, два катализатора). В некоторых вариантах при контакте углеводородного сырья с первым катализатором из двух катализаторов может снизиться показатель СКЧ углеводородного сырья. При последующем контакте углеводородного сырья, имеющего пониженное СКЧ, со вторым катализатором снижается содержание гетероатомов и повышается показатель удельного веса API (снижается удельный вес). В других вариантах осуществления показатели СКЧ, вязкости, содержания Ni/V/Fe, содержание гетероатомов, содержание остатка, удельного веса API, или комбинации этих характеристик неочищенного продукта изменяются, по меньшей мере, на 10% относительно таких же характеристик углеводородного сырья после контакта углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами.

В определенных вариантах осуществления объем катализатора в зоне контактирования находится в диапазоне от 10-60 об.%, 20-50 об.% или 30-40 об.% от общего объема углеводородного сырья в зоне контактирования. В некоторых вариантах суспензия катализатора и углеводородного сырья может содержать от 0,001 до 10 грамм, 0,005-5 грамм, или 0,01-3 грамма катализатора на 100 грамм углеводородного сырья в зоне контактирования.

Условия контактирования в зоне контактирования обычно включают в себя (но не ограничиваются), температуру, давление, скорость потока источника водорода, скорость потока углеводородного сырья или их сочетания. В некоторых вариантах условия контактирования можно регулировать с целью получения неочищенного продукта с конкретными характеристиками. Температура в зоне контактирования может изменяться в диапазоне от 50°C до 500°C, от 60°C до 440°C, от 70°C до 430°C, от 80°C до 420°C. В некоторых вариантах температура в зоне контактирования может изменяться от 350°C до 450°C, от 360°C до 440°C, от 370°C до 430°C, или от 380°C до 410°C. Значение ОСПЖ углеводородного сырья обычно будет изменяться от 0,1 до 30 ч⁻¹, от 0,4 ч⁻¹ до 25 ч⁻¹, от 0,5 до 20 ч⁻¹, от 1 до 15 ч⁻¹, от 1,5 до 10 ч⁻¹ или от 2 до 5

ч⁻¹. В некоторых вариантах ОСПЖ составляет, по меньшей мере, 5 ч⁻¹, по меньшей мере, 11 ч⁻¹, по меньшей мере, 15 ч⁻¹, или, по меньшей мере, 20 ч⁻¹. Парциальное давление водорода в зоне контактирования может изменяться от 0,1 до 8 МПа, 1-7 МПа, 2-6 МПа или 3-5 МПа. В некоторых вариантах парциальное давление водорода может составлять не более 7 МПа, не более 6 МПа, не более 5 МПа, не более 4 МПа, не более 3 МПа, или не более 3,5 МПа, или не более 2 МПа.

В вариантах воплощения, в которых источник водорода подается в виде газа (например, газообразный водород), обычно отношение источника газообразного водорода к углеводородному сырью изменяется от 0,1 до 100000 нм³/м³, 0,5-10000 нм³/м³, 1-8000 нм³/м³, 2-5000 нм³/м³, 5-3000 нм³/м³ или 10-800 нм³/м³ сырья, контактирующего с катализатором (катализаторами). Источник водорода, в некоторых вариантах, комбинируют с газом-носителем (носителями) и рециркулируют в зону контактирования. Газом-носителем может быть, например, азот, гелий и/или аргон. Газ-носитель может облегчать поток углеводородного сырья и/или поток источника водорода в зону (зоны) контактирования. Кроме того, газ-носитель может усиливать перемешивание в зоне (зонах) контактирования. В некоторых вариантах источник водорода (например, водород, метан или этан) можно использовать в качестве газа-носителя и рециркулировать через зону контактирования.

Источник водорода может поступать в предшествующую зону контактирования 102 совместно с потоком углеводородного сырья по трубопроводу 104 углеводородного сырья или отдельно по трубопроводу 106 для газа. В предшествующей зоне контактирования 102, при контакте углеводородного сырья с катализатором образуется суммарный продукт, который включает в себя неочищенный продукт, и в некоторых вариантах газ. В некоторых вариантах газ-носитель объединяется с углеводородным сырьем и/или источником водорода в трубопроводе 106. Суммарный продукт может выходить из предшествующей зоны контактирования 102 и поступать в следующую ниже зону разделения 108 по трубопроводу 110 суммарного продукта.

В следующей ниже зоне разделения 108 неочищенный продукт и газ могут быть выделены из суммарного продукта обычно с использованием известных приемов разделения, например газожидкостного разделения. Неочищенный продукт может выходить из следующей ниже зоны разделения 108 по трубопроводу 112 неочищенного продукта, и затем транспортироваться к транспортирующим носителям, трубопроводам, емкостям для хранения, на нефтеперерабатывающие заводы, другие технологические зоны или их комбинации. Газ может включать газ, образовавшийся в ходе переработки (например, сероводород, диоксид углерода, и/или монооксид углерода), избыток газообразного источника водорода и/или газ-носитель. Избыток газа можно рециркулировать в устройство контактирования 100, очищать, транспортировать в другие технологические зоны, в емкости хранения или их сочетания.

В некоторых вариантах контактирование углеводородного сырья с катализатором (катализаторами) с целью получения суммарного продукта осуществляется в двух или более зонах контактирования. Суммарный продукт может выделяться с образованием неочищенного продукта и газа (газов).

На фигурах 2-3 приведены схемы вариантов устройств 100 контактирования, которые включают две или три зоны контактирования. На фиг.2А и 2В, устройство контактирования 100 включает предшествующую зону контактирования 102 и следующую ниже зону контактирования 114. На фиг.3А и 3В показаны зоны

контактирования 102, 114, 116. На фиг.2А и 3А зоны контактирования 102, 114, 116 показаны как отдельные зоны контактирования в одном реакторе. Углеводородное сырье поступает в предшествующую зону контактирования 102 по трубопроводу 104 углеводородного сырья.

В некоторых вариантах газ-носитель объединяется с источником водорода в газопроводе 106 и вводится в зону контактирования в виде смеси. В определенных вариантах, показанных на фиг.3А и 3В, источник водорода и/или газ-носитель может поступать в одну или несколько зон контактирования с углеводородным сырьем, отдельно по газопроводу 106 и/или в направлении, противоположном потоку углеводородного сырья, например, по газопроводу 106'. Добавление источника водорода и/или газа-носителя противоположно потоку углеводородного сырья может усилить смешивание и/или контакт углеводородного сырья с катализатором. При контакте углеводородного сырья с катализатором (катализаторами) в предшествующей зоне контактирования 102 образуется поток сырья. Этот поток сырья направляется из предшествующей зоны контактирования 102 в следующую ниже зону контактирования 114. На фиг.3А и 3В поток сырья направляется из следующей ниже зоны контактирования 114 в следующую ниже дополнительную зону контактирования 116.

Зона контактирования 102, 114, 116 может включать в себя один или несколько катализаторов. Как показано на фиг.2В, поток сырья выходит из предшествующей зоны контактирования 102 через трубопровод 118 потока сырья и поступает в следующую ниже зону контактирования 114. Как показано на фиг.3В, поток сырья выходит из следующей ниже зоны контактирования 114 по трубопроводу 118 и поступает в следующую ниже дополнительную зону контактирования 116.

Поток сырья может контактировать с дополнительным катализатором (катализаторами) в следующей ниже зоне контактирования 114 и/или в следующей ниже дополнительной зоне контактирования 116, чтобы получить суммарный продукт. Этот суммарный продукт выходит из следующей ниже зоны контактирования 114 и/или следующей ниже дополнительной зоны контактирования 116 и поступает в следующую ниже зону разделения 108 по трубопроводу 110 суммарного продукта. Неочищенный продукт и/или газ отделяют от суммарного продукта. Неочищенный продукт выходит из следующей ниже зоны разделения 108 через трубопровод 112 неочищенного продукта.

На фиг.4 показана схема варианта осуществления зоны разделения, предшествующей устройству контактирования 100. Невыгодное сырье (или отбензиненное, или без отбензинивания) поступает в предшествующую зону разделения 120 по нефтяному трубопроводу 122. В предшествующей зоне разделения 120, по меньшей мере, часть невыгодного сырья выделяется с использованием приемов, известных из уровня техники (например, барботаж, мембранное разделение, сброс давления), чтобы получить углеводородное сырье. Например, вода может быть, по меньшей мере, частично отделена от невыгодного сырья. В другом примере компоненты, которые имеют распределение диапазона кипения ниже 95°C, или ниже 100°C, могут быть, по меньшей мере, частично отделены от невыгодного сырья, чтобы получить углеводородное сырье. В некоторых вариантах, по меньшей мере, часть нефти и соединений, более летучих, чем нефть, выделяются из невыгодного сырья. В некоторых вариантах, по меньшей мере, часть выделенных компонентов выходит из предшествующей зоны разделения 120 по трубопроводу 124. Углеводородное сырье, полученное из предшествующей зоны

разделения 120, в некоторых вариантах включает в себя смесь компонентов с распределением диапазона кипения, по меньшей мере, 100°C, или, в некоторых вариантах распределение диапазона кипения, по меньшей мере, 120°C. Обычно выделенное углеводородное сырье включает в себя смесь компонентов с

5 распределением диапазона кипения между 100 и 1000°C, 120-900°C или 200-800°C. По меньшей мере, часть углеводородного сырья выходит из предшествующей зоны разделения 120 и поступает в устройство контактирования 100 (смотрите, например, зону контактирования на фиг.1-3) по дополнительному трубопроводу 126

10 углеводородного сырья с целью дальнейшей переработки с получением неочищенного продукта. В некоторых вариантах предшествующая зона разделения 120 может быть расположена выше или ниже (по потоку) установки деминерализации. После переработки неочищенный продукт выходит из устройства контактирования 100 по трубопроводу 112 неочищенного продукта.

15 В некоторых вариантах неочищенный продукт смешивается с сырой нефтью, которая не отличается или отличается от углеводородного сырья. Например, неочищенный продукт может быть объединен с сырой нефтью, имеющей другую вязкость, и таким образом получается смешанный продукт, имеющий промежуточную

20 вязкость между вязкостью неочищенного продукта и сырой нефти. В другом примере неочищенный продукт может смешиваться с сырой нефтью, имеющей другое значение СКЧ, и таким образом получается продукт, имеющий промежуточное СКЧ между СКЧ неочищенного продукта и сырой нефти. Смешанный продукт может быть удобным для транспорта и/или переработки.

25 Как показано на фиг.5, в определенных вариантах углеводородное сырье поступает в устройство контактирования 100 по трубопроводу 104 углеводородного сырья, и, по меньшей мере, часть неочищенного продукта выходит из устройства контактирования 100 по трубопроводу 128 и вводится в зону смешивания 130. В зоне

30 смешивания 130, по меньшей мере, часть неочищенного продукта объединяется с одним или несколькими технологическими потоками (например, углеводородным потоком, таким как нефть, полученная при разделении одного или нескольких видов углеводородного сырья), сырой нефти, углеводородного сырья, или их смеси, чтобы получить смешанный продукт. Технологические потоки углеводородного сырья,

35 сырой нефти или их смеси вводятся непосредственно в зону смешивания 130 или зону, предшествующую такому смешиванию, по проточному трубопроводу 132.

Смешивающее устройство может быть расположено в зоне смешивания 130 или вблизи нее. Смешанный продукт может соответствовать техническим условиям на

40 продукт, предусмотренным на нефтеперерабатывающем заводе и/или на транспортирующих фирмах. Технические условия на продукт включают в себя (но не ограничиваются) диапазон или предел показателя удельного веса API, СКЧ, вязкости, или их сочетания. Смешанный продукт выходит из зоны смешивания 130 по трубопроводу 134 для смеси, чтобы транспортироваться или перерабатываться.

45 На фиг.6 невыгодное сырье поступает в предшествующую зону разделения 120 по нефтяному трубопроводу 122, и невыгодное сырье разделяется, как описано ранее, чтобы получить углеводородное сырье. Затем углеводородное сырье поступает в устройство контактирования 100 по дополнительному трубопроводу 126

50 углеводородного сырья. По меньшей мере, некоторые компоненты из невыгодного сырья выходят из зоны разделения 120 по трубопроводу 124. По меньшей мере, часть неочищенного продукта выходит из устройства контактирования 100 и поступает в зону смешивания 130 по трубопроводу 128 неочищенного продукта. Другие

технологические потоки и/или потоки нефти поступают в зону смешивания 130 непосредственно или через поточный трубопровод 132 и объединяются с неочищенным продуктом с целью получения смешанного продукта. Смешанный продукт выходит из зоны смешивания 130 по трубопроводу 134 для смеси.

В некоторых вариантах неочищенный продукт и/или смешанный продукт транспортируют на нефтеперерабатывающий завод и подвергают дистилляции и/или фракционной дистилляции, чтобы получить одну или несколько дистиллятных фракций. Эти дистиллятные фракции могут быть переработаны, чтобы получить промышленные продукты, такие как моторное топливо, смазочные материалы или химикалии.

В некоторых вариантах после контакта углеводородного сырья с катализатором неочищенный продукт имеет СКЧ не более 90%, не более 50%, или не более 10% от величины СКЧ углеводородного сырья. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет СКЧ не более 1, не более 0,5, не более 0,3, не более 0,2, не более 0,1 или не более 0,05. Величина СКЧ неочищенного продукта часто может составлять, по меньшей мере, 0,0001 и, более часто, по меньшей мере, 0,001. В некоторых вариантах величина СКЧ неочищенного продукта может находиться в диапазоне от 0,001 до 0,5, от 0,01 до 0,2 или от 0,05 до 0,1. В некоторых вариантах СКЧ неочищенного продукта может изменяться от 0,001 до 0,5, от 0,004 до 0,4, от 0,01 до 0,3 или от 0,1 до 0,2.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание Ni/V/Fe не более 90%, не более 50%, не более 10%, не более 5%, или не более 3% от содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, суммарное содержание Ni/V/Fe в диапазоне от 1×10^{-7} грамма до 5×10^{-5} грамма, от 3×10^{-7} грамма до 2×10^{-5} грамма, или от 1×10^{-6} грамма до 1×10^{-5} грамма. В определенных вариантах неочищенный продукт содержит не более 2×10^{-5} грамма Ni/V/Fe. В некоторых вариантах суммарное содержание Ni/V/Fe в неочищенном продукте составляет 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания Ni/V/Fe для углеводородного сырья.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание молибдена не более 90%, не более 50%, не более 10%, не более 5% или не более 3% от содержания молибдена в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание молибдена в диапазоне от 0,001 ч./млн по массе до 1 ч./млн по массе, от 0,005 ч./млн по массе до 0,05 ч./млн по массе или от 0,01 до 0,1 ч./млн по массе.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание металлов в солях металлов органических кислот не более 90%, не более 50%, не более 10% или не более 5% от суммарного содержания металлов в солях металлов органических кислот в углеводородном сырье. Органические кислоты, которые обычно образуют соли с металлами, включают в себя (но не ограничиваются) карбоновые кислоты, тиолы, имиды, сульфоновые кислоты и сульфонаты. Примеры карбоновых кислот включают в себя (но не ограничиваются) нафтенческие кислоты, фенантроновые кислоты и бензойную кислоту. Металлическая составляющая таких солей может включать щелочные металлы (например, литий, натрий и калий), щелочноземельные металлы (например, магний, кальций и барий), металлы 12 группы (например, цинк и кадмий), металлы 15 группы (например, мышьяк), металлы 6 группы (например, хром) или их смеси.

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание металлов в солях металлов органических кислот, на 1 грамм неочищенного продукта,

в диапазоне от 0,0000001 грамма до 0,00005 грамма, от 0,0000003 грамма до 0,00002 грамма, или 0,000001 грамма до 0,00001 грамма металлов в соли металла органических кислот на 1 грамм неочищенного продукта. В некоторых вариантах суммарное содержание металлов в солях металлов органических кислот в неочищенном продукте составляет 70-130%, 80-120% или 90-110% от суммарного содержания металлов в солях металлов органических кислот в углеводородном сырье.

В определенных вариантах показатель удельного веса API неочищенного продукта, полученного при контакте углеводородного сырья с катализатором, в условиях контактирования, составляет 70-130%, 80-120%, 90-110% или 100-130% от удельного веса API углеводородного сырья. В определенных вариантах, удельный вес API неочищенного продукта составляет от 14 до 40, 15-30 или 16-25.

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет вязкость не более 90%, не более 80%, или не более 70% от вязкости углеводородного сырья. В некоторых вариантах вязкость неочищенного продукта составляет не более 90% от вязкости углеводородного сырья, тогда как удельный вес API неочищенного продукта составляет 70-130%, 80-120% или 90-110% от удельного веса API углеводородного сырья.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание гетероатомов не более 90%, не более 50%, не более 10%, или не более 5% от суммарного содержания гетероатомов в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание гетероатомов, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 99% от суммарного содержания гетероатомов в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах содержание серы в неочищенном продукте может составлять не более 90%, не более 50%, не более 10%, или не более 5% от содержания серы в неочищенном продукте. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание серы, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 99% от содержания серы в углеводородном сырье. В некоторых вариантах содержание серы в неочищенном продукте составляет 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания серы в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах суммарное содержание азота в неочищенном продукте может составлять не более 90%, не более 80%, не более 10% или не более 5% от суммарного содержания азота в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание азота, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 99% от суммарного содержания азота в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах содержание основного азота в неочищенном продукте может составлять не более 95%, не более 90%, не более 50%, не более 10%, или не более 5% от содержания основного азота в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание основного азота, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 99% от содержания основного азота в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах содержание кислорода в неочищенном продукте может составлять не более 90%, не более 50%, не более 30%, не более 10%, или не более 5% от содержания кислорода в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание кислорода, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 99% от содержания кислорода в углеводородном сырье. В некоторых вариантах суммарное содержание

соединений карбоновых кислот в неочищенном продукте может составлять не более 90%, не более 50%, не более 10%, не более 5% от содержания соединений карбоновых кислот в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание соединений карбоновых кислот, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 99% от суммарного содержания соединений карбоновых кислот в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах содержание отдельных органических кислородсодержащих соединений в углеводородном сырье может быть снижено. В некоторых вариантах карбоновые кислоты и/или соли металлов и карбоновых кислот могут быть химически восстановлены до органических кислородсодержащих соединений, не содержащих карбоксильных групп. В неочищенном продукте карбоновые кислоты и органические кислородсодержащие соединения, не содержащие карбоксильных групп, можно отличить с помощью анализа неочищенного продукта обычно с использованием методов спектроскопии (например, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и/или газовой хроматографии).

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание кислорода не более 90%, не более 80%, не более 70%, или не более 50% от содержания кислорода в углеводородном сырье, и величина СКЧ неочищенного продукта составляет не более 90%, не более 70%, не более 50% или не более 40% от СКЧ для углеводородного сырья. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание кислорода, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 99% от содержания кислорода для углеводородного сырья, и неочищенный продукт имеет СКЧ, по меньшей мере, 1%, по меньшей мере, 30%, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 99% от СКЧ для углеводородного сырья.

Кроме того, неочищенный продукт может иметь содержание карбоновых кислот и/или солей металлов карбоновых кислот не более 90%, не более 70%, не более 50% или не более 40% от их содержания в углеводородном сырье, и содержание органических кислородсодержащих соединений, не содержащих карбоксильных групп, в диапазоне 70-130%, 80-120%, или 90-110% от органических кислородсодержащих соединений, не содержащих карбоксильных групп, в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах неочищенный продукт содержит в своей молекулярной структуре от 0,05-0,15 грамма или от 0,09-0,13 грамма водорода на 1 грамм неочищенного продукта. Этот неочищенный продукт может содержать в своей молекулярной структуре от 0,8-0,9 грамма или от 0,82-0,88 грамма углерода на 1 грамм неочищенного продукта. Отношение атомов водорода к атомам углерода (H/C) в неочищенном продукте может быть в диапазоне 70-130%, 80-120%, или 90-110% от отношения атомов H/C для углеводородного сырья. Величина отношения H/C для неочищенного продукта в пределах 10%-30% от отношения H/C в углеводородном сырье указывает, что поглощение и/или потребление водорода в процессе согласно изобретению является относительно небольшим и/или что водород образуется на месте.

Неочищенный продукт содержит компоненты, выкипающие в диапазоне температур. В некоторых вариантах воплощения неочищенный продукт содержит, на 1 грамм неочищенного продукта: по меньшей мере, 0,001 грамма или приблизительно от 0,001 до 0,5 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 100°C и 200°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма или от 0,001-0,5 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 200°C

и 300°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма или от 0,001-0,5 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 300°C и 400°C при 0,101 МПа; и, по меньшей мере, 0,001 грамма или от 0,001-0,5 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 400°C и 538°C при 0,101 МПа.

В некоторых вариантах воплощения неочищенный продукт содержит на 1 грамм неочищенного продукта, по меньшей мере, 0,001 грамма углеводов с распределением диапазона кипения не более 100°C при 0,101 МПа и/или, по меньшей мере, 0,001 грамма углеводов с распределением диапазона кипения между 100°C и 200°C при 0,101 МПа.

В некоторых вариантах воплощения неочищенный продукт может иметь содержание нефти, на 1 грамм неочищенного продукта, по меньшей мере, 0,01 грамма. В других вариантах неочищенный продукт может иметь содержание нефти, на 1 грамм неочищенного продукта, не более 0,6 грамма или не более 0,8 грамма нефти.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет содержание дистиллята 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания дистиллята для углеводородного сырья. Содержание дистиллята в неочищенном продукте может составлять, на 1 грамм неочищенного продукта, от 0,00001 до 0,5 грамма, 0,001-0,3 грамма или 0,002-0,2 грамма.

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание ВГО 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания ВГО для углеводородного сырья. В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, содержание ВГО в диапазоне от 0,00001 до 0,8 грамма, 0,001-0,5 грамма, 0,002-0,4 грамма или 0,001-0,3 грамма.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет содержание остатка не более 90%, не более 80%, не более 50%, не более 30%, не более 20%, не более 10% или не более 3% от содержания остатка в углеводородном сырье. В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание остатка 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания остатка для углеводородного сырья. Неочищенный продукт может иметь, на 1 грамм неочищенного продукта, содержание остатка в диапазоне от 0,00001 до 0,8 грамма, 0,0001-0,5 грамма, 0,0005-0,4 грамма, 0,001-0,3 грамма, 0,005-0,2 грамма или 0,01-0,1 грамма.

В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет суммарное содержание C_5 и C_7 асфальтенов не более 90%, не более 50%, не более 30%, или не более 10% от суммарного содержания C_5 и C_7 асфальтенов в углеводородном сырье. В определенных вариантах углеводородное сырье имеет, на 1 грамм углеводородного сырья, суммарное содержание C_5 и C_7 асфальтенов в диапазоне от 0,001 грамма до 0,2 грамма, от 0,01 до 0,15 грамма, или от 0,05 грамма до 0,1 грамма.

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание ОМУ 70-130%, 80-120% или 90-110% от содержания ОМУ для углеводородного сырья, в то время как неочищенный продукт имеет содержание C_5 асфальтенов не более 90%, не более 80%, или не более 50% от содержания C_5 асфальтенов в углеводородном сырье. В определенных вариантах содержание C_5 асфальтенов в углеводородном сырье составляет, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 60%, или, по меньшей мере, 70% от содержания C_5 асфальтенов в углеводородном сырье, в то время как содержание ОМУ в неочищенном продукте находится в диапазоне 10-30% от содержания ОМУ для углеводородного сырья. В некоторых вариантах за счет снижения содержания C_5 асфальтенов в углеводородном сырье, при поддержании относительно стабильного

содержания ОМУ, можно повысить стабильность смеси углеводородное сырье/суммарный продукт.

В некоторых вариантах содержание C_5 асфальтенов и содержание ОМУ может быть объединено, чтобы получить математическую зависимость между высокой вязкостью компонентов в неочищенном продукте и высокой вязкостью компонентов в углеводородном сырье. Например, сумма содержания C_5 асфальтенов и содержания ОМУ в углеводородном сырье может быть представлена как S . Сумма содержания C_5 асфальтенов и содержания ОМУ в неочищенном продукте может быть представлена как S' . Эти суммы могут быть сопоставлены (S' к S), чтобы оценить суммарное снижение высоковязких компонентов в углеводородном сырье. Сумма S' для неочищенного продукта может находиться в диапазоне 1-99%, 10-90%, или 20-80% от S . В некоторых вариантах отношение содержания ОМУ в неочищенном продукте к содержанию C_5 асфальтенов находится в диапазоне 1,0-3,0, 1,2-2,0, или 1,3-1,9.

В определенных вариантах неочищенный продукт имеет содержание ОМУ, которое составляет не более 90%, не более 80%, не более 50%, или не более 10% от содержания ОМУ для углеводородного сырья. В некоторых вариантах неочищенный продукт имеет от 0,0001-0,1 грамма, 0,005-0,08 грамма или 0,01-0,05 грамма ОМУ на 1 грамм неочищенного продукта. В некоторых вариантах неочищенный продукт содержит больше чем 0 грамм, но меньше чем 0,01 грамма, 0,000001-0,001 грамма, или 0,00001-0,0001 грамма суммарного катализатора на 1 грамм неочищенного продукта. Катализатор может способствовать стабилизации неочищенного продукта в ходе транспортировки и/или переработки. Катализатор может ингибировать коррозию, ингибировать трение и/или повышать способность разделения неочищенного продукта с водой. Описанные в этом изобретении способы могут быть представлены таким образом, что один или несколько катализаторов, определенных в описании, добавляют в неочищенный продукт в ходе переработки.

Неочищенный продукт, полученный в устройстве контактирования 100, имеет характеристики, отличающиеся от свойств углеводородного сырья. Такие характеристики могут включать (но не ограничиваются): а) пониженное СКЧ; б) пониженную вязкость; в) пониженное суммарное содержание Ni/V/Fe; г) пониженное содержание серы, кислорода, азота, или их сочетания; д) пониженное содержание остатка; е) пониженное содержание C_5 и C_7 асфальтенов; з) пониженное содержание ОМУ; и) повышенный показатель удельного веса API; ж) пониженное содержание металлов в солях металлов органических кислот; з) пониженное содержание основного азота; или к) их сочетания. В некоторых вариантах одно или несколько свойств неочищенного продукта, относительно характеристик углеводородного сырья, может селективно изменяться, в то время как другие свойства настолько не изменяются или изменяются незначительно. Например, может быть желательным селективно снизить только один или несколько показателей (например, содержание остатка и/или вязкость) углеводородного сырья без существенного изменения количества Ni/V/Fe в углеводородном сырье. Таким образом, поглощение водорода в ходе контактирования может быть "сосредоточено" на снижении содержания остатка, и не на снижении содержания других компонентов. Поскольку меньшее количество водорода также будет использоваться для восстановления других компонентов в углеводородном сырье, количество водорода, потребляемого в ходе процесса, может быть сведено к минимуму. Например, невыгодное сырье может иметь высокое содержание остатка, но приемлемое содержание Ni/V/Fe, которое соответствует техническим условиям переработки и/или транспортировки. Такое углеводородное

сырье можно более эффективно обрабатывать путем снижения содержания остатка без одновременного снижения содержания Ni/V/Fe.

Катализаторы, применяемые в одном или нескольких вариантах осуществления изобретения, могут содержать один или несколько массивных металлов и/или один или несколько металлов на носителе. Эти металлы могут находиться в элементарной форме или в виде соединений металла. Катализаторы, описанные в этом изобретении, можно вводить в зону контактирования в виде предшественника, который затем становится каталитически активным в зоне контактирования (например, когда сера и/или углеводородное сырье, содержащее серу, контактирует с предшественником). Катализатор или комбинация катализаторов, применяемых, как определено в описании, могут быть промышленными катализаторами или они не являются таковыми. Примеры промышленных катализаторов, которые предполагается использовать, как определено в описании, включают: HDS3; HDS22; HDN60; C234; C311; C344; C411; C424; C344; C444; C447; C454; C448; C524; C534; DC2531; DN120; DN130; DN140; DN190; DN200; DN800; DN2118; DN2318; DN3100; DN3110; DN3300; DN3310; DN3330; RC400; RC410; RN412; RN400; RN420; RN440; RN450; RN650; RN5210; RN5610; RN5650; RM430; RM5030; Z603; Z623; Z673; Z703; Z713; Z723; Z753 и Z763, которые доступны от фирмы CRI International, Inc. (г. Хьюстон, шт. Техас, США).

В некоторых вариантах катализаторы, применяемые для изменения характеристик углеводородного сырья, содержат один или несколько металлов из групп 5-10 на носителе. Металлы из групп 5-10 включают (но не ограничиваются) ванадий, хром, молибден, вольфрам, марганец, технеций, рений, железо, кобальт, никель, рутений, палладий, родий, осмий, иридий, платину или их смеси. Этот катализатор может иметь, на 1 грамм катализатора, суммарное содержание металлов из групп 5-10 в диапазоне, по меньшей мере, от 0,0001 грамма, по меньшей мере, 0,001 грамма, по меньшей мере, 0,01 грамма, или в диапазоне 0,0001-0,6 грамма, 0,001-0,3 грамма, 0,005-0,1 грамма или 0,01-0,08 грамма. В некоторых вариантах катализатор включает в себя элемент (элементы) 15 группы, в дополнение к металлам из групп 5-10. Пример элемента из группы 15 включает фосфор. Катализатор может иметь суммарное содержание элемента из группы 15, на 1 грамм катализатора, в диапазоне 0,000001-0,1 грамма, 0,00001-0,06 грамма, 0,00005-0,03 грамма или 0,0001-0,001 грамма.

В определенных вариантах катализатор содержит металл (металлы) группы 6. Этот катализатор может иметь, на 1 грамм катализатора, суммарное содержание металла (металлов) группы 6, по меньшей мере, 0,00001, по меньшей мере, 0,01 грамма, по меньшей мере, 0,02 грамма и/или в диапазоне 0,0001-0,6 грамма, 0,001-0,3 грамма, 0,005-0,1 грамма или 0,01-0,08 грамма. В некоторых вариантах катализатор содержит от 0,0001 до 0,06 грамма металла (металлов) группы 6 на 1 грамм катализатора. В некоторых вариантах катализатор включает в себя элемент (элементы) группы 15, в дополнение к металлу (металлам) группы 6.

В некоторых вариантах катализатор содержит комбинацию металла (металлов) группы 6 с одним или несколькими металлами из группы 5 и/или групп 7-10. Молярное отношение металла группы 6 к металлу группы 5 может быть в диапазоне 0,1-20, 1-10 или 2-5. Молярное отношение металла группы 6 к металлу из групп 7-10 может быть в диапазоне 0,1-20, 1-10 или 2-5. В некоторых вариантах катализатор включает в себя элемент (элементы) группы 15, в дополнение к комбинации металла (металлов) группы 6 с одним или несколькими металлами из групп 5 и/или 7-10. В других вариантах катализатор содержит металл (металлы) группы 6 и металл (металлы) из группы 10. Молярное отношение суммы металлов

группы 10 к сумме металлов из 6-й группы в катализаторе может быть в диапазоне 1-10 или от 2 до 5. В определенных вариантах катализатор содержит металл (металлы) группы 5 и металл (металлы) группы 10. Молярное отношение суммы металлов группы 10 к сумме металлов из 5-й группы в катализаторе может быть в диапазоне 1-10 или от 2 до 5.

В некоторых вариантах металл (металлы) групп 5-10 вводятся или осаждаются на носитель, чтобы получить катализатор. В определенных вариантах, металл (металлы) групп 5-10 в сочетании с элементом (элементами) группы 15 вводятся или осаждаются на носитель, чтобы получить катализатор. В вариантах, где металл (металлы) и/или элемент (элементы) нанесены, масса катализатора включает в себя все носители, все металлы и все элементы. Носитель может быть пористым и может включать в себя тугоплавкие оксиды, материалы на основе пористого углерода, цеолиты, или их сочетания. Тугоплавкие оксиды могут включать (но не ограничиваются) оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликат, диоксид титана, диоксид циркония, оксид магния, или их смеси. Носители могут быть получены от промышленного производителя, такого как фирма Criterion Catalysts & Technologies LP (Houston, Texas, USA). Материалы на основе пористого углерода включают (но не ограничиваются) активированный уголь и/или пористый графит. Примеры цеолитов включают Y-цеолиты, бета-цеолиты, морденитные цеолиты, цеолиты ZSM-5 и ферриеритные цеолиты. Цеолиты могут быть получены от промышленного производителя, такого как фирма Zeolyst (Valley Forge, Pennsylvania, USA).

Носитель, в некоторых вариантах осуществления, приготовлен таким образом, чтобы носитель имел средний диаметр пор, по меньшей мере, 150 Å, по меньшей мере, 170 Å, или, по меньшей мере, 180 Å. В определенных вариантах носитель готовят путем формования водной пасты материала носителя. В некоторых вариантах в пасту добавляют кислоту с целью облегчения экструзии пасты. Воду и разбавленную кислоту добавляют в таких количествах и таким образом, как это необходимо для получения пасты с желательной консистенцией, которая подвергается экструзии. Примеры кислот включают (но не ограничиваются) азотную кислоту, уксусную кислоту, серную кислоту и хлористо-водородную кислоту.

Паста может подвергаться экструзии и нарезаться с использованием обычно известных методов экструзии и нарезания катализаторов с целью формования экструдатов. Эти экструдаты можно подвергать термической обработке при температуре в диапазоне от 65 до 260°C или 85-235°C в течение времени (например, в течение 0,5-8 часов) и/или до тех пор, пока содержание влаги в экструдате не достигнет желательного уровня. Термически обработанный экструдат может подвергаться дополнительной термической обработке при температуре в диапазоне от 800 до 1200°C или 900-1100°C, чтобы получить носитель, имеющий средний диаметр пор, по меньшей мере, 150 Å.

В определенных вариантах носитель содержит гамма-оксид алюминия, тета-оксид алюминия, дельта-оксид алюминия, альфа-оксид алюминия или их сочетания. Количество гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, альфа-оксида алюминия, или их сочетаний, на 1 грамм носителя катализатора, может быть в диапазоне от 0,0001 до 0,99 грамма, 0,001-0,5 грамма, 0,01-0,1 грамма или не более 0,1 грамма, что определяется с использованием рентгеновской дифракции. В некоторых вариантах носитель имеет (или отдельно, или в комбинации с другими формами оксида алюминия) содержание тета-оксида алюминия, на 1 грамм носителя, в диапазоне от 0,1 до 0,99 грамма, 0,5-0,9 грамма или 0,6-0,8 грамма, что определяется с

использованием рентгеновской дифракции. В некоторых вариантах носитель может содержать, по меньшей мере, 0,1 грамма, по меньшей мере, 0,3 грамма, по меньшей мере, 0,5 грамма или, по меньшей мере, 0,8 грамма тета-оксида алюминия, что определяется с использованием рентгеновской дифракции.

Нанесенные катализаторы могут быть приготовлены с использованием приемов, обычно известных для получения катализаторов. Примеры приготовления катализаторов описаны в патентах США №№6,919,018 (выдан Bhan); 6,759,364 Bhan; 6,218,333 Gabrielov и др.; 6,290,841 Gabrielov и др.; и 5,744,025 Boon и др.

В некоторых вариантах носитель может быть пропитан металлом с целью получения катализатора. В определенных вариантах носитель подвергают термической обработке при температурах в диапазоне от 400 до 1200°C, 450-1000°C или 600-900°C до пропитки металлом. В некоторых вариантах в ходе приготовления катализатора могут быть использованы пропитывающие средства. Примеры пропитывающих средств включают компонент лимонной кислоты, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), аммиак или их смеси.

В определенных вариантах катализатор может быть получен путем добавления или введения металла (металлов) из групп 5-10 в термически обработанные формованные смеси носителя ("наслаивание"). Наслаивание металла поверх термически обработанного формованного носителя, имеющего существенно или относительно равномерную концентрацию металла, часто обеспечивает выгодные каталитические свойства катализатора. Термическая обработка формованного носителя после каждого наслаивания металла обеспечивает улучшение каталитической активности катализатора. Способы приготовления катализатора с использованием методов наслаивания описаны в патенте США №6,759,364 Bhan.

Металл (металлы) группы 5-10 и носитель могут быть смешаны в подходящем смешивающем оборудовании с образованием смеси металла (металлы) из групп 5-10 с носителем. Смесь металла (металлы) группы 5-10 с носителем может быть приготовлена с использованием подходящего смешивающего оборудования. Примеры подходящего смешивающего оборудования включают в себя галтовочные барабаны, стационарные оболочки или ванны, смесители Мюллера (например, периодического или непрерывного действия), ударные смесители и любые другие, обычно известные смесители, или обычно известные устройства, которые могут быть удобно использованы для получения смеси металла (металлов) групп 5-10 с носителем. В определенных вариантах материалы смешиваются до тех пор, пока металл (металлы) групп 5-10 равномерно не диспергируется в носителе.

В некоторых вариантах катализатор подвергают термической обработке при температурах от 150 до 750°C, от 200 до 740°C или от 400 до 730°C, после объединения носителя с металлом.

В некоторых вариантах катализатор можно подвергать термической обработке в присутствии горячего воздуха и/или воздуха, обогащенного кислородом, при температуре в диапазоне между 400°C и 1000°C с целью удаления летучих веществ, таким образом, чтобы, по меньшей мере, часть металлов групп 5-10 превратилась в соответствующий оксид металла. Однако в других вариантах катализатор можно подвергать термической обработке в присутствии воздуха при температуре в диапазоне от 35°C до 500°C, от 100°C до 400°C, или от 150°C до 300°C в течение времени от 1 до 3 часов с целью удаления большей части летучих компонентов, без превращения металлов групп 5-10 в оксиды металлов. Катализаторы, полученные таким образом, обычно называют "непрокаленными" или "высушенными"

катализаторами. В случае приготовления катализаторов таким образом, в сочетании с методом сульфидирования, активные металлы могут быть в существенной степени диспергированы в носителе. Методы приготовления непрокаленных катализаторов описаны в патентах США №№6,218,333 и 6,290,841 Cabrielov и др.

В определенных вариантах носитель из тета-оксида алюминия может сочетаться с металлами из групп 5-10 с образованием смеси тета-алюминийоксидный носитель/металлы из групп 5-10. Смесь тета-алюминийоксидного носителя с металлом из групп 5-10 можно подвергать термической обработке при температуре, по меньшей мере, 400°C, чтобы получить катализатор, имеющий распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 230 Å. Обычно такую термическую обработку проводят при температурах не более 1200°C.

В некоторых вариантах носитель (или промышленный носитель или носитель, полученный согласно изобретению) может быть объединен с нанесенным катализатором и/или массивным металлическим катализатором. В некоторых вариантах нанесенный катализатор может содержать металл (металлы) 15-й группы. Например, нанесенный катализатор и/или массивный металлический катализатор может быть измельчен в порошок со средним размером частиц от 1 до 50 микрон, 2-45 микрон или 5-40 микрон. Этот порошок может быть объединен с носителем, чтобы получить внедренный металлический катализатор. В некоторых вариантах порошок может быть объединен с носителем с последующей экструзией, с использованием стандартных приемов формования катализатора, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 80 до 200 Å, или 90-180 Å, или 120-130 Å.

В некоторых вариантах объединение катализатора с носителем позволяет сохранить, по меньшей мере, часть металла под поверхностью катализатора с внедренным металлом (например, внедренным в носитель), что приводит к меньшему содержанию металла на поверхности, по сравнению с другими катализаторами без внедрения металла. В некоторых вариантах с меньшим содержанием металла на поверхности катализатора увеличивается время жизни и/или каталитическая активность катализатора за счет возможности движения, по меньшей мере, части металла к поверхности катализатора в ходе использования. Металлы могут перемещаться по поверхности катализатора за счет эрозии поверхности катализатора при контакте катализатора с углеводородным сырьем.

В некоторых вариантах катализатор получают путем сочетания одного или нескольких металлов из групп 6-10, минеральных оксидов, имеющих размер частиц не более 500 микрометров, и носителя. Эти минеральные оксиды могут включать оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликат, диоксид титана, диоксид циркония, оксид магния, или их смеси. Минеральные оксиды могут быть использованы в процессе экструзии, чтобы получить носитель. Например, порошок оксида алюминия может быть получен в производстве экструдата оксида алюминия с целью приготовления носителей катализатора. В некоторых вариантах порошок минерального оксида может иметь размер частиц не более 500 микрометров, не более 150 микрометров, не более 100 микрометров, или не более 75 микрометров. Размер частиц минеральных оксидов может изменяться от 0,2 микрометра до 500 микрометров, от 0,3 микрометра до 100 микрометров или от 0,5 микрометра до 75 микрометров. Комбинирование минерального оксида с одним или несколькими металлами из групп 6-10 и носителем может обеспечить меньшее содержание металла на поверхности катализатора.

Интеркалирование и/или смешивание компонентов катализатора в некоторых

вариантах изменяет порядок структуры металла 6-й группы в кристаллической структуре оксида металла в практически случайный порядок металла 6-й группы в кристаллической структуре внедренного катализатора. Упорядоченность металла 6-й группы можно определить с использованием методов рентгеновской дифракции на порошке. Упорядоченность элементарного металла в катализаторе относительно порядка элементарного металла в оксиде металла можно определить путем сопоставления порядка оксида металла 6-й группы с порядком пика металла 6-й группы в спектре рентгеновской дифракции катализатора. По уширению и/или отсутствию пика, соответствующего металлу 6-й группы в спектре рентгеновской дифракции можно определить, что металл (металлы) группы 6 в существенной степени случайно упорядочен(ы) в кристаллической структуре.

Например, триоксид молибдена и алюминийоксидный носитель, имеющий средний диаметр пор, по меньшей мере, 180 Å, могут быть объединены, чтобы получить смесь оксид алюминия/триоксид молибдена. Триоксид молибдена имеет характерную рентгенограмму (например, определенные пики D_{001} , D_{002} и/или D_{003}). Смесь оксида алюминия и триоксида металла 6-й группы может подвергаться термической обработке при температуре, по меньшей мере, 538°C (1000°F), чтобы получить катализатор, для которого в спектре рентгеновской дифракции отсутствуют пики диоксида молибдена (например, отсутствует пик D_{001}).

В некоторых вариантах катализатор может быть получен путем сочетания нанесенного катализатора и/или отработанного катализатора с носителем и с одним или несколькими металлами 6-10-й групп, чтобы получить катализатор. В некоторых вариантах металлы групп 6-10 (например, оксиды молибдена и/или оксиды вольфрама) имеют размер частиц не более 500 микрон, не более 150 микрон, не более 100 микрон, или не более 75 микрон. Размер частиц металлов групп 6-10 может изменяться от 0,1 микрон до 500 микрон, от 1 микрон до 100 микрон, или от 10 микрон до 75 микрон. В некоторых вариантах, по меньшей мере, 50 процентов частиц имеют размер между 2 и 15 микрон. Смесь отработанного катализатора с носителем и одним или несколькими металлами 6-10-й групп высушивают при температуре, по меньшей мере, 100°C, чтобы удалить любые низкокипящие компоненты, и затем нагревают, по меньшей мере, до 500°C, по меньшей мере, до 1000°C, по меньшей мере, до 1200°C или, по меньшей мере, до 1300°C, чтобы превратить металлы групп 6-10 в оксиды металлов. Средний диаметр пор катализатора может изменяться от 50 Å до 150 Å, от 60 Å до 140 Å или от 70 Å до 130 Å.

Катализатор может включать, по меньшей мере, 0,01 грамма, по меньшей мере, 0,1 грамма или, по меньшей мере, 0,2 грамма отработанного катализатора на 1 грамм катализатора и не более 0,3 грамма, не более 0,2 грамма, или не более 0,1 грамма металла (металлов) 6-10-й групп. В некоторых вариантах катализатор содержит от 0,001 грамма до 0,3 грамма, от 0,05 до 0,2 грамма или от 0,01 грамма до 0,1 грамма отработанного катализатора, на 1 грамм катализатора. В определенных вариантах ультрастабильный катализатор содержит от 0,001 грамма до 0,2 грамма или от 0,01 грамма до 0,1 грамма металла (металлов) группы 6. В некоторых вариантах ультрастабильный катализатор может содержать от 0,001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 до 0,05 грамма, или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 10-й группы. В определенных вариантах ультрастабильный катализатор может включать от 0,001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 грамма до 0,05 грамма, или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 9-й группы. В некоторых вариантах

ультрастабильный катализатор содержит от 0,0001 до 0,01 грамма, 0,0005 грамма до 0,005 грамма или 0,0008 до 0,003 грамма элемента (элементов) группы 15.

После сульфидирования в катализаторе, который проанализирован с использованием сканирующей электронной микроскопии, обнаружена существенно меньшая степень штабелирования пластин дисульфида молибдена (MoS_2), причем пластины имеют меньшую высоту и длину, по сравнению с другими молибденсодержащими катализаторами гидроочистки. Получение таких катализаторов описано в заявках Bhan на патент США с названиями "Катализатор и способ получения дистиллятного продукта с очень низким содержанием серы" и "Высокостабильный катализатор гидрообессеривания тяжелых углеводородов и способ его получения».

В промышленном применении, после сульфидирования катализаторов, катализаторы гидроочистки обычно нагревают до 400°C в течение одного или нескольких месяцев с целью регулирования выделения сероводорода. Медленное нагревание катализаторов гидроочистки может предотвратить дезактивацию катализатора. Описанный здесь катализатор обладает повышенной стабильностью в присутствии сероводорода, в случае нагревания до 400°C в течение менее трех недель. Возможность предварительного нагрева катализатора в течение более короткого временного периода может увеличить количество углеводородного сырья, которое может быть переработано с помощью устройства контактирования.

В некоторых вариантах катализаторы можно охарактеризовать по пористой структуре. Различные параметры пористой структуры включают (но не ограничиваются): диаметр пор, объем пор, удельную поверхность или их сочетания. Катализатор может иметь распределение размера суммарного количества пор относительно диаметра пор. Средний диаметр пор в распределении пор по размерам может находиться в диапазоне от 30 до $1000 \text{ \AA}$, 50-500 $\text{ \AA}$, или 60-300 $\text{ \AA}$. В некоторых вариантах катализаторы, которые содержат, по меньшей мере, 0,5 грамма гамма-оксида алюминия на 1 грамм катализатора, имеют распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 до 200 $\text{ \AA}$; от 90 до 180 $\text{ \AA}$, от 100 до 140 $\text{ \AA}$, или от 120 до 130 $\text{ \AA}$. В некоторых вариантах катализатор - гамма-оксид алюминия имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 $\text{ \AA}$ до 150 $\text{ \AA}$, от 60 $\text{ \AA}$ до 135 $\text{ \AA}$, или от 70 $\text{ \AA}$ до 120 $\text{ \AA}$. В других вариантах катализаторы, которые содержат, по меньшей мере, 0,1 грамма тета-оксида алюминия на 1 грамм катализатора, имеют распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 180 до 500 $\text{ \AA}$, 200-300 $\text{ \AA}$ или 230-250 $\text{ \AA}$. В некоторых вариантах средний диаметр пор в распределении пор по размерам составляет, по меньшей мере, 120 $\text{ \AA}$, по меньшей мере, 150 $\text{ \AA}$, по меньшей мере, 180 $\text{ \AA}$, по меньшей мере, 200 $\text{ \AA}$, по меньшей мере, 220 $\text{ \AA}$, по меньшей мере, 230 $\text{ \AA}$, или, по меньшей мере, 300 $\text{ \AA}$. Обычно такие средние диаметры пор составляют не более 1000 $\text{ \AA}$.

Катализатор может иметь распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 60 $\text{ \AA}$, или, по меньшей мере, 90 $\text{ \AA}$. В некоторых вариантах катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 90 до 180 $\text{ \AA}$, 100-140 $\text{ \AA}$ или 120-130 $\text{ \AA}$, при этом, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 45 $\text{ \AA}$, 35 $\text{ \AA}$, или 25 $\text{ \AA}$ от среднего диаметра пор. В определенных вариантах катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 70 до 180 $\text{ \AA}$, при этом, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 45 $\text{ \AA}$, 35 $\text{ \AA}$ или 25 $\text{ \AA}$ от

среднего диаметра пор.

В вариантах, в которых средний диаметр пор в распределении пор по размерам составляет, по меньшей мере, 180 Å, по меньшей мере, 200 Å или, по меньшей мере, 230 Å, при этом более 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам
5 имеют диаметр пор в диапазоне 50 Å, 70 Å, или 90 Å от среднего диаметра пор. В некоторых вариантах катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 180 до 500 Å, 200-400 Å или 230-300 Å, при этом, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют
10 диаметр пор в диапазоне 50 Å, 70 Å или 90 Å от среднего диаметра пор.

В некоторых вариантах объем пор может составлять, по меньшей мере, 0,3 см³/г, по меньшей мере, 0,7 см³/г или, по меньшей мере, 0,9 см³/г. В определенных вариантах объем пор может изменяться от 0,3-0,99 см³/г, 0,4-0,8 см³/г или 0,5-0,7 см³/г.

Катализатор, имеющий распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50-180 Å, в некоторых вариантах может иметь удельную поверхность, по меньшей мере, 100 м²/г, по меньшей мере, 120 м²/г, по меньшей мере, 170 м²/г, по меньшей мере, 220 или, по меньшей мере, 270 м²/г. Такая удельная поверхность может
15 составлять от 100 до 300 м²/г, 120-270 м²/г, 130-250 м²/г или 170-220 м²/г.

В определенных вариантах катализатор, имеющий распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 180-300 Å может иметь удельную поверхность, по меньшей мере, 60 м²/г, по меньшей мере, 90 м²/г, по меньшей мере, 100 м²/г, по меньшей мере, 120 м²/г или, по меньшей мере, 270 м²/г. Такая удельная
20 поверхность может составлять от 60-300 м²/г, 90-280 м²/г, 100-270 м²/г или 120-250 м²/г.

В некоторых вариантах катализатор характеризуется с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Катализатор, который содержит тета-оксид алюминия и металлы групп 6-10, может иметь полосы поглощения в области
25 между 800 см⁻¹ и 900 см⁻¹. Полосы, наблюдаемые в области от 800 см⁻¹ до 900 см⁻¹, могут быть приписаны антисимметричному растяжению связей металл-кислород-металл. В некоторых вариантах катализатор, который содержит тета-оксид алюминия и металлы 6-й группы, имеет полосы вблизи 810 см⁻¹, вблизи 835 см⁻¹ и 880 см⁻¹. В
30 некоторых вариантах Рамановский сдвиг этих полос для молибденового катализатора может указывать, что катализатор содержит частицы, промежуточные между Mo₇O₂₄⁶⁻ и MO₄²⁻. В некоторых вариантах эти промежуточные частицы являются кристаллическими.

В некоторых вариантах катализатор, который содержит металлы 5-й группы, может иметь полосы в области между 650 см⁻¹ и 1000 см⁻¹. Полосы, наблюдаемые вблизи 650 см⁻¹ и 1000 см⁻¹, могут быть приписаны перемещениям группы V=O. В
35 некоторых вариантах катализатор, который содержит тета-оксид алюминия и металлы групп 5 и 6, имеет полосы вблизи 670 см⁻¹ и 990 см⁻¹.

В определенных вариантах катализатор существует в формованном виде, например, гранул, цилиндров и/или экструдатов. Обычно катализатор имеет прочность на раздавливание плоской пластиной в диапазоне от 50-500 Н/см, 60-400 Н/см, 100-350 Н/см, 200-300 Н/см или 220-280 Н/см.

В некоторых вариантах катализатор и/или предшественник катализатора сульфидируют с образованием сульфидов металлов (до использования), с применением известных из уровня техники приемов (например, процесс АСТІСАТ™, фирма CRI International, Inc.). В некоторых вариантах катализатор может
50

высушиваться и затем сульфидироваться. В качестве альтернативы, катализатор может сульфидироваться на месте путем контактирования катализатора с углеводородным сырьем, которое включает серосодержащие соединения. При сульфидировании на месте могут быть использованы или газообразный сероводород в присутствии водорода, или жидкофазные сульфидирующие агенты, такие как сероорганические соединения (в том числе алкилсульфиды, полисульфиды, тиолы и сульфоксиды). Процессы сульфидирования вне реактора описаны в патентах США №№5,468,372 Seamans и др. и 5,688,736 Seamans и др.

В определенных вариантах первый тип катализатора ("первый катализатор") включает металл (металлы) групп 5-10 в сочетании с носителем, и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 150 до 250 Å. Первый катализатор может иметь удельную поверхность, по меньшей мере, 100 м²/г. Объем пор первого катализатора может составлять, по меньшей мере, 0,5 см³/г. Первый катализатор может иметь содержание гамма-оксида алюминия, по меньшей мере, 0,5 грамма гамма-оксида алюминия, и обычно, не более 0,9999 грамма гамма-оксида алюминия, на 1 грамм первого катализатора. В некоторых вариантах первый катализатор имеет суммарное содержание металла (металлов) группы 6, на 1 грамм катализатора, в диапазоне от 0,0001 до 0,1 грамма. Первый катализатор способен удалять часть Ni/V/Fe из углеводородного сырья, удалять часть компонентов, которые дают вклад в СКЧ углеводородного сырья, удалять, по меньшей мере, часть C₅ асфальтенов из углеводородного сырья, удалять, по меньшей мере, часть металлов в виде солей металлов органических кислот из углеводородного сырья, или их сочетания. Для других свойств (например, содержание серы, содержание ВГО, показатель удельного веса API, содержание остатка, или их сочетания) могут наблюдаться относительно малые изменения, когда углеводородное сырье контактирует с первым катализатором. Способность селективно изменять свойства углеводородного сырья, в то время как другие свойства изменяются лишь незначительно, может обеспечивать более эффективную обработку всего углеводородного сырья. В некоторых вариантах могут быть использованы один или несколько первых катализаторов в любой последовательности.

В определенных вариантах второй тип катализатора ("второй катализатор") включает металл (металлы) групп 5-10, в сочетании с носителем, и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 90 Å до 180 Å. По меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам второго катализатора имеют диаметр пор в диапазоне 45 Å от среднего диаметра пор. При контакте углеводородного сырья со вторым катализатором в подходящих условиях контактирования может быть получен неочищенный продукт, имеющий заданные характеристики (например, СКЧ), которые значительно изменяются по сравнению с такими же свойствами углеводородного сырья, в то время как другие свойства изменяются лишь незначительно. В некоторых вариантах предпочтительно в ходе контактирования может присутствовать источник водорода.

Второй катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в СКЧ углеводородного сырья, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в относительно высокие значения вязкости, и снижают, по меньшей мере, часть содержания Ni/V/Fe в неочищенном сырье. Дополнительно, при контакте углеводородного сырья со вторым катализатором можно получать неочищенный продукт с относительно небольшим изменением содержания серы по сравнению с содержанием серы в углеводородном сырье.

Например, неочищенный продукт может иметь содержание серы 70%-130% от содержания серы в углеводородном сырье. Кроме того, в неочищенном продукте могут наблюдаться относительно небольшие изменения содержания дистиллята, содержания ВГО и содержания остатка по сравнению с углеводородным сырьем.

В некоторых вариантах углеводородное сырье может иметь относительно низкое содержание Ni/V/Fe (например, не более 50 ч./млн, по массе), но относительно высокое значение СКЧ, содержание асфальтенов или содержание металлов в солях металлов и органических кислот. При относительно высоком СКЧ (например, СКЧ по меньшей мере 0,3) углеводородное сырье может стать неприемлемым для транспорта и/или переработки. Для невыгодного сырья с относительно высоким содержанием C_5 асфальтенов может наблюдаться пониженная стабильность в ходе переработки по сравнению с другими видами сырья с относительно низким содержанием C_5 асфальтенов. При контакте углеводородного сырья со вторыми катализаторами могут удаляться кислотные компоненты и/или C_5 асфальтены, дающие вклад в СКЧ углеводородного сырья. В некоторых вариантах снижение содержания C_5 асфальтенов и/или компонентов, дающих вклад в СКЧ, может снизить вязкость смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом по сравнению с вязкостью углеводородного сырья. В определенных вариантах при использовании одной или нескольких комбинаций вторых катализаторов для обработки углеводородного сырья, согласно изобретению, можно повысить стабильность смеси суммарный продукт/неочищенный продукт, увеличить время жизни катализатора, свести к минимуму суммарное потребление водорода углеводородным сырьем, или сочетание этих показателей.

В некоторых вариантах третий тип катализатора ("третий катализатор") может быть получен путем сочетания носителя с металлом (металлами) группы 6, чтобы получить предшественник катализатора. Этот предшественник катализатора можно нагревать в присутствии одного или нескольких серосодержащих соединений при температуре ниже 500°C (например, ниже 482°C) в течение относительно короткого времени, чтобы получить непрокаленный третий катализатор. Обычно предшественник катализатора нагревают, по меньшей мере, до 100°C в течение 2 часов. В определенных вариантах третий катализатор может иметь, на 1 грамм катализатора, содержание элемента 15-й группы в диапазоне от 0,001 до 0,03 грамма, 0,005-0,02 грамма или 0,008-0,01 грамма. Третий катализатор может обладать существенной активностью и стабильностью при использовании для обработки углеводородного сырья, как определено в описании. В некоторых вариантах предшественник катализатора нагревают при температурах ниже 500°C в присутствии одного или нескольких сернистых соединений.

Третий катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в СКЧ углеводородного сырья, снижают содержание, по меньшей мере, части металлов в солях металлов органических кислот, снижают содержание Ni/V/Fe в неочищенном сырье и снижают вязкость неочищенного продукта. Дополнительно, при контакте углеводородного сырья с третьим катализатором можно получать неочищенный продукт с относительно небольшим изменением содержания серы по сравнению с содержанием серы в углеводородном сырье и с относительно небольшим потреблением водорода углеводородным сырьем. Например, неочищенный продукт может иметь содержание серы 70%-130% от содержания серы в углеводородном сырье. Кроме того, в неочищенном продукте, полученном с использованием третьего катализатора, могут

наблюдаться относительно небольшие изменения показателя удельного веса API, изменения содержания дистиллята, содержания ВГО и содержания остатка по сравнению с углеводородным сырьем. Возможность снижения СКЧ, металлов в виде органических солей металлов, содержания Ni/V/Fe и вязкости неочищенного продукта, в то время как показатель удельного веса API, содержание дистиллята, содержание ВГО и содержание остатка по сравнению с углеводородным сырьем изменяются лишь незначительно, может обеспечивать использование неочищенного продукта в многочисленных установках переработки.

В некоторых вариантах третий катализатор может снижать, по меньшей мере, часть содержания ОМУ в углеводородном сырье, при поддержании стабильности углеводородного сырья/суммарного продукта. В определенных вариантах, третий катализатор может иметь содержание металла (металлов) группы 6 в диапазоне от 0,0001 до 0,1 грамма, 0,005-0,05 грамма или 0,001-0,01 грамма и содержание металла (металлов) 10-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,05 грамма, 0,005-0,03 грамма или 0,001-0,01 грамма на 1 грамм катализатора. Катализатор с металлом (металлами) из групп 6 и 10 может способствовать снижению содержания, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в ОМУ углеводородного сырья при температуре в диапазоне от 300 до 500°C или 350-450°C и давлении в диапазоне от 0,1 до 10 МПа, 1-8 МПа или 2-5 МПа.

В определенных вариантах четвертый тип катализатора ("четвертый катализатор") содержит металл (металлы) 5-й группы в сочетании с носителем - тета-оксидом алюминия. Четвертый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере 180 Å. В некоторых вариантах средний диаметр пор четвертого катализатора может составлять, по меньшей мере, 220 Å, по меньшей мере, 230 Å, по меньшей мере, 250 Å или, по меньшей мере, 300 Å. Носитель может содержать, по меньшей мере, 0,1 грамма, по меньшей мере, 0,5 грамма, по меньшей мере, 0,8 грамма или, по меньшей мере, 0,9 грамма тета-оксида алюминия на 1 грамм носителя. В некоторых вариантах четвертый катализатор может содержать не более 0,1 грамма металла (металлов) 5-й группы на 1 грамм катализатора и, по меньшей мере, 0,0001 грамма металла (металлов) на 1 грамм катализатора. В определенных вариантах металл 5-й группы означает ванадий.

В некоторых вариантах углеводородное сырье может контактировать с дополнительным катализатором, после контакта с четвертым катализатором. Этот дополнительный катализатор может составлять один или несколько из следующих: первый катализатор, второй катализатор, третий катализатор, пятый катализатор, шестой катализатор, седьмой катализатор, промышленные катализаторы, которые определены в описании, или их сочетания.

В некоторых вариантах в ходе контактирования углеводородного сырья с четвертым катализатором при температуре в диапазоне от 300 до 400°C, 320-380°C или 330-370°C может генерироваться водород. Неочищенный продукт, полученный при таком контактировании, может иметь СКЧ не более 90%, не более 80%, не более 50% или не более 10% от значения СКЧ углеводородного сырья. Образование водорода может составлять от 1 до 50 нм³/м³, 10-40 нм³/м³ или 15-25 нм³/м³. Неочищенный продукт может иметь суммарное содержание Ni/V/Fe не более 90%, не более 80%, не более 70%, не более 50%, не более 10% или, по меньшей мере, 1% от суммарного содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье.

В определенных вариантах пятый тип катализатора ("пятый катализатор") содержит металл (металлы) группы 6 в сочетании с носителем - тета-оксидом

алюминия. Пятый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 180 Å, по меньшей мере, 220 Å, по меньшей мере, 230 Å, по меньшей мере, 250 Å, по меньшей мере, 300 Å или не более 500 Å. Носитель может содержать, по меньшей мере, 0,1 грамма, по меньшей мере, 0,5 грамма или не более 0,999 грамма тета-оксида алюминия на 1 грамм носителя. В некоторых вариантах носитель имеет содержание альфа-оксида алюминия ниже 0,1 грамма альфа-оксид алюминия на 1 грамм катализатора. В некоторых вариантах катализатор содержит не более 0,1 грамма металла (металлов) 6-й группы на 1 грамм катализатора и, по меньшей мере, 0,0001 грамма металла (металлов) 6-й группы на 1 грамм катализатора. В некоторых вариантах металл (металлы) 6-й группы означает молибден и/или вольфрам.

В определенных вариантах суммарное потребление водорода углеводородным сырьем может быть относительно низким (например, от 0,01 до 100 nm^3/m^3), когда углеводородное сырье контактирует с пятым катализатором при температуре в диапазоне от 310 до 400°C, от 320 до 370°C, или от 330 до 360°C. Суммарное потребление водорода углеводородным сырьем может составлять от 1 до 20 nm^3/m^3 , 2-15 nm^3/m^3 или 3-10 nm^3/m^3 . Неочищенный продукт, полученный при контакте углеводородного сырья с пятым катализатором, может иметь СКЧ не более 90%, не более 80%, не более 50%, или не более 10% от величины СКЧ углеводородного сырья. Величина СКЧ неочищенного продукта может находиться в диапазоне от 0,01 до 0,1, 0,03-0,05 или 0,02-0,03.

В определенных вариантах шестой тип катализатора ("шестой катализатор") содержит металл (металлы) 5-й группы и металл (металлы) 6-й группы в сочетании с носителем тета-оксидом алюминия. Шестой катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 180 Å. В некоторых вариантах средний диаметр пор в распределении пор по размерам может составлять, по меньшей мере, 220 Å, по меньшей мере, 230 Å, по меньшей мере, 250 Å, по меньшей мере, 300 Å или не более 500 Å. Носитель может содержать, по меньшей мере 0,1 грамма, по меньшей мере, 0,5 грамма, по меньшей мере, 0,8 грамма, по меньшей мере, 0,9 грамма, или не более 0,99 грамма тета-оксида алюминия на 1 грамм носителя. В некоторых вариантах катализатор может иметь суммарное содержание металла (металлов) 5-й группы и металла (металлов) группы 6 не более 0,1 грамма на 1 грамм катализатора, и по меньшей мере, 0,0001 грамма металла (металлов) 5-й группы и металла (металлов) группы 6 на 1 грамм катализатора. В некоторых вариантах молярное отношение суммы металла 6-й группы к сумме металла может составлять приблизительно 0,1-20, 1-10, или 2-5. В определенных вариантах металл 5 и группы означает ванадий, и металл (металлы) группы 6 представляет собой молибден и/или вольфрам.

Когда углеводородное сырье контактирует с шестым катализатором при температуре в диапазоне от 310 до 400°C, от 320 до 370°C или от 330 до 360°C, суммарное потребление водорода углеводородным сырьем может составлять от -10 nm^3/m^3 до 20 nm^3/m^3 , от -7 nm^3/m^3 до 10 nm^3/m^3 или от -5 nm^3/m^3 до 5 nm^3/m^3 .

Отрицательное значение суммарного потребления водорода означает, что водород генерируется в реакторе. Неочищенный продукт, полученный при контакте углеводородного сырья с шестым катализатором, может иметь СКЧ не более 90%, не более 80%, не более 50%, не более 10% или, по меньшей мере, 1% СКЧ от значения для углеводородного сырья. Неочищенный продукт может иметь СКЧ в диапазоне от 0,01 до 0,1, 0,02-0,05 или 0,03-0,04.

В связи с малым суммарным потреблением водорода в ходе контактирования

углеводородного сырья с четвертым, пятым, или шестым катализатором снижается общая потребность в водороде в ходе переработки, хотя получается неочищенный продукт, который является приемлемым для транспорта и/или переработки.

Поскольку производство и/или транспорт водорода является дорогим, снижение потребности в водороде при переработке уменьшает технологические затраты.

В некоторых вариантах контакт углеводородного сырья с четвертым катализатором, пятым катализатором, шестым катализатором или их сочетаниями при температуре в диапазоне от 360°C до 500°C, от 380°C до 480°C, от 400°C до 470°C или от 410°C до 460°C дает неочищенный продукт с содержанием остатка, по меньшей мере, 90%, по меньшей мере, 80%, по меньшей мере, 50%, по меньшей мере, 30% или, по меньшей мере, 10% от содержания остатка в углеводородном сырье.

При повышенной температуре (например, выше, чем 360°C), при контакте углеводородного сырья с одним или несколькими катализаторами могут образоваться примеси и/или кокс. Когда контакт осуществляется в реакторе непрерывного перемешивания, образование примесей и/или кокса можно определить с помощью измерения количества осадка, образовавшегося при контактировании. В некоторых вариантах содержание образовавшегося осадка может составлять не более 0,002 грамма или не более 0,001 грамма, на 1 грамм углеводородного сырья/суммарного продукта. Когда содержание осадка достигает около 0,001 грамма, может быть необходимым регулирование условий контактирования для того, чтобы предотвратить остановку процесса и/или чтобы поддерживать подходящую скорость потока углеводородного сырья через зону контактирования. Содержание осадка, на 1 грамм углеводородного сырья/суммарного продукта, может изменяться от 0,00001 грамма до 0,03 грамма, от 0,0001 грамма до 0,02 грамма, от 0,001 до 0,01 грамма. Контакт неочищенного продукта с четвертым катализатором, пятым катализатором, шестым катализатором или их сочетаниями при повышенной температуре обеспечивает снижение содержания остатка при минимальном образовании осадка.

В определенных вариантах, седьмой тип катализатора ("седьмой катализатор") имеет суммарное содержание металла (металлов) группы 6 в диапазоне от 0,0001-0,06 грамма металла (металлов) 6-й группы на 1 грамм катализатора. Металл 6-й группы представляет собой молибден и/или вольфрам. Седьмой катализатор является выгодным для получения неочищенного продукта, который имеет СКЧ не более 90% от значения СКЧ углеводородного сырья.

В определенных вариантах, восьмой тип катализатора ("восьмой катализатор") содержит металл (металлы) 6-10-й групп в сочетании с носителем и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 Å до 180 Å. Восьмой катализатор может иметь удельную поверхность, по меньшей мере, 200 м²/г. Объем пор восьмого катализатора может составлять, по меньшей мере, 0,5 см³/г. Восьмой катализатор может иметь содержание гамма-оксида алюминия, по меньшей мере, 0,5 грамма гамма-оксида алюминия, и обычно не более 0,9999 грамма гамма-оксида алюминия, на 1 грамм восьмого катализатора. В некоторых вариантах восьмой катализатор имеет суммарное содержание металла (металлов) группы 6, на 1 грамм восьмого катализатора, в диапазоне от 0,0001 грамма до 0,1 грамма или от 0,01 грамма до 0,05 грамма. Восьмой катализатор способен удалять часть Ni/V/Fe и/или часть молибдена из углеводородного сырья. В некоторых вариантах восьмой катализатор селективно удаляет металлоорганические соединения (например, порфирины ванадия, молибдена и/или никеля), в то время как количество неорганических соединений металлов (например, оксидов никеля, сульфида никеля,

оксидов ванадия и/или сульфида ванадия) изменяется лишь незначительно.

Концентрацию металлоорганических соединений в углеводородном сырье можно определять методами спектрофотометрии, как описано в книге Yen "Роль следов металлов в нефти" (Ann Arbor Science Publishers, Inc. Ann Arbor Michigan, 1975, стр.36).

Удаление металлоорганических соединений может продлить время жизни катализаторов, расположенных ниже восьмого катализатора по потоку.

В некоторых вариантах девятый тип катализатора ("девятый катализатор") включает металл (металлы) 6-10-й групп в сочетании с носителем и имеет

распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 Å до 180 Å. Носитель девятого катализатора может содержать, по меньшей мере, 0,01 грамма, по меньшей мере, 0,05 грамма или, по меньшей мере, 0,1 грамма алюмосиликата на 1 грамм девятого катализатора. Девятый катализатор может иметь содержание металла (металлов) 6-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,3 грамма, от 0,005 грамма до 0,2 грамма или от 0,001 грамма до 0,1 грамма и содержание металла (металлов) 10-й группы в диапазоне от 0,0001 грамма до 0,05 грамма, от 0,005 грамма до 0,03 грамма или от 0,001 грамма до 0,01 грамма на 1 грамм девятого катализатора. В определенных вариантах девятый катализатор может иметь, на 1 грамм девятого катализатора, содержание элемента 15-й группы в диапазоне от 0,001 грамма до 0,03 грамма, от 0,005 грамма до 0,02 грамма, или от 0,008 грамма до 0,01 грамма. Девятый катализатор может способствовать снижению, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в остаток, по меньшей мере, части C₅ и C₇ асфальтенов и, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в высокое значение вязкости углеводородного сырья при температуре в диапазоне от 300°C до 500°C, от 350°C до 450°C или от 370°C до 430°C и давлении в диапазоне от 0,1 до 8 МПа, от 1 до 7 МПа или от 2 до 5 МПа. В некоторых вариантах девятый катализатор может уменьшать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в содержание ОМУ углеводородного сырья, в то же время поддерживается стабильность углеводородного сырья/суммарного продукта. В определенных вариантах, девятый катализатор может уменьшать содержание, по меньшей мере, части основных азотистых компонентов в углеводородном сырье при температурах, по меньшей мере, 200°C и давлении, по меньшей мере, 3 МПа.

При контакте углеводородного сырья с восьмым и девятым катализатором при температуре не более 500°C и давлении не более 7 МПа может получаться неочищенный продукт, имеющий содержание остатка, суммарное содержание C₅ асфальтенов и C₇ асфальтенов и/или вязкость не более 90%, не более 80%, не более 70%, не более 50%, не более 30%, от содержания остатка, суммарного содержания C₅ асфальтенов и C₇ асфальтенов и/или вязкости углеводородного сырья, причем содержание Ni/V/Fe поддерживается между 70% и 130%, между 80% и 120% или между 90 и 110% от содержания Ni/V/Fe в углеводородном сырье. В некоторых вариантах вязкость неочищенного продукта составляет не более 99% от вязкости углеводородного сырья после контакта с восьмым и девятым катализаторами.

В некоторых вариантах десятый тип катализатора ("десятый катализатор") включает металл (металлы) 6-10-й групп в сочетании с носителем и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 Å до 120 Å. Носитель десятого катализатора может содержать, по меньшей мере, 0,01 грамма, по меньшей мере, 0,05 грамма, по меньшей мере, 0,1 грамма алюмосиликата на 1 грамм десятого катализатора. Десятый катализатор может иметь содержание металла (металлов) группы 6 в диапазоне от 0,0001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 грамма

до 0,03 грамма, или от 0,001 грамма до 0,05 грамма и содержание металла (металлов) 10-й группы в диапазоне от 0,0001 грамма до 0,05 грамма, от 0,005 грамма до 0,03 грамма или от 0,001 грамма до 0,01 грамма на 1 грамм катализатора. Десятый катализатор может способствовать снижению содержания, по меньшей мере, части
 5 компонентов, которые дают вклад в остаток, по меньшей мере, части C₅ и C₇ асфальтенов, и, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в высокое значение вязкости углеводородного сырья. В некоторых вариантах десятый катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов,
 10 которые дают вклад в содержание ОМУ углеводородного сырья, при этом поддерживается стабильность углеводородного сырья/суммарного продукта.

В определенных вариантах, одиннадцатый тип катализатора ("одиннадцатый катализатор") может быть получен путем сочетания отработанного катализатора с носителем и металлами 6-10-й групп, чтобы получить одиннадцатый катализатор.
 15 Этот одиннадцатый катализатор может иметь от 0,001 грамма до 0,3 грамма, от 0,005 грамма до 0,2 грамма, или от 0,01 грамма до 0,1 грамма металла (металлов) 6-й группы на 1 грамм одиннадцатого катализатора. В некоторых вариантах одиннадцатый катализатор может иметь не более 0,1 грамма металла (металлов)
 20 группы 6. В некоторых вариантах одиннадцатый катализатор может содержать от 0,001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 до 0,05 грамма или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 10-й группы на 1 грамм одиннадцатого катализатора. В определенных вариантах, одиннадцатый катализатор может содержать от 0,001
 25 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 до 0,05 грамма или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 9-й группы на 1 грамм одиннадцатого катализатора. В некоторых вариантах одиннадцатый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор от 50 Å до 130 Å. Одиннадцатый катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в повышенное
 30 значение вязкости, части компонентов, которые дают вклад в остаток и/или соединения основного азота в углеводородном сырье.

В некоторых вариантах двенадцатый тип катализатора ("двенадцатый катализатор") может быть получен путем сочетания носителя с металлом (металлами) 6-й группы, чтобы получить предшественник катализатора. Этот предшественник
 35 катализатора можно нагревать в присутствии одного или нескольких серосодержащих соединений при температуре ниже 300°C или ниже 150°C в течение временного периода меньше чем 24 часа, меньше чем 12 часов, меньше чем 8 часов, или меньше чем 6 часов, чтобы получить высушенный двенадцатый катализатор. Обычно
 40 предшественник катализатора нагревают от 100°C до 150°C в течение 8 часов. В определенных вариантах двенадцатый катализатор может иметь содержание, на 1 грамм катализатора, элемента 15-й группы в диапазоне от 0,001 грамма до 0,03 грамма, от 0,005 грамма до 0,02 грамма, или от 0,008 грамма до 0,01 грамма. Двенадцатый катализатор может обладать значительной активностью и
 45 стабильностью при использовании для переработки углеводородного сырья согласно изобретению. В некоторых вариантах высушенный катализатор может сульфидироваться in situ углеводородным сырьем, имеющим достаточное содержание серы для того, чтобы превратить часть оксидов металлов в сульфиды металлов.
 50 Двенадцатый катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в повышенное значение вязкости, части компонентов, которые дают вклад в остаток, в соединения основного азота, в C₅ асфальтены и C₇ асфальтены в углеводородном сырье.

Тринадцатый тип катализатора ("тринадцатый" катализатор) может быть приготовлен путем сочетания металла (металлов) 6-10-й групп с минеральными оксидами, имеющими размер частиц не более 500 микрон, и носителя.

Тринадцатый катализатор может иметь от 0,001 грамма до 0,3 грамма, от 0,005 грамма до 0,2 грамма или от 0,01 грамма до 0,1 грамма металла (металлы) группы 6, на 1 грамм тринадцатого катализатора. В некоторых вариантах тринадцатый катализатор может иметь не более 0,1 грамма металла (металлов) 6-й группы. В определенных вариантах, тринадцатый катализатор имеет не более 0,06 грамма металла (металлов) 6-й группы на 1 грамм тринадцатого катализатора. В некоторых вариантах тринадцатый катализатор может содержать от 0,001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 грамма до 0,05 грамма или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 10-й группы на 1 грамм катализатора. В определенных вариантах тринадцатый катализатор может содержать от 0,001 грамма до 0,1 грамма, от 0,005 до 0,05 грамма или от 0,01 грамма до 0,03 грамма металла (металлов) 9-й группы и/или металла (металлов) 10-й группы на 1 грамм тринадцатого катализатора. Тринадцатый катализатор может содержать, на 1 грамм тринадцатого катализатора, от 0,01 грамма до 0,8 грамма, от 0,02 грамма до 0,7 грамма или от 0,03 грамма до 0,6 грамма минеральных оксидов. В некоторых вариантах тринадцатый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор от 50 Å до 130 Å.

Тринадцатый катализатор может содержать меньше чем 1% пор, имеющих размер не более 70 Å; от 20% до 30% пор, имеющих размер между 70 и 100 Å; от 30% до 40% пор, имеющих размер между 100-130 Å; от 1% до 10% пор, имеющих размер между 130-150 Å; от 0,1% до 5% пор, имеющих размер между 150-180 Å; от 0,1% до 5% пор, имеющих размер между 150-180 Å; от 0,1 до 5% пор, имеющих размер между 180-200 Å; от 0,001% до 1% пор, имеющих размер между 200-1000 Å; от 1% до 10% пор, имеющих размер между 1000 и 5000 Å; от 20% до 25% пор, имеющих размер, по меньшей мере, 5000 Å.

Тринадцатый катализатор может снижать содержание, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в повышенное значение вязкости, части компонентов, которые дают вклад в остаток, в C₅ асфальтены, и/или в соединения основного азота в углеводородном сырье.

Другие варианты осуществления от первого до тринадцатого катализаторов также могут быть получены и/или использованы, как это иным образом определено в описании.

Путем выбора катализатора (катализаторов) согласно изобретению и регулирования рабочих режимов можно обеспечить получение неочищенного продукта, который имеет измененное СКЧ и/или заданные характеристики, по сравнению со свойствами углеводородного сырья, в то время как другие характеристики углеводородного сырья изменяются незначительно. Полученный неочищенный продукт может иметь улучшенные характеристики по сравнению с углеводородным сырьем, и, таким образом, является более приемлемым для транспорта и/или переработки.

За счет размещения двух или более катализаторов в заданной последовательности можно регулировать последовательность улучшения свойств углеводородного сырья. Например, могут быть снижены СКЧ, показатель удельного веса API, по меньшей мере, содержание части C₅ асфальтенов, по меньшей мере, части железа, по меньшей мере, части никеля и/или, по меньшей мере, части ванадия в углеводородном сырье до снижения, по меньшей мере, части гетероатомов в углеводородном сырье.

За счет размещения и/или выбора катализаторов в некоторых вариантах, можно

увеличить время жизни катализаторов и/или стабильность смеси углеводородное сырье/суммарный продукт. Увеличение времени жизни катализатора и/или стабильности смеси углеводородное сырье/суммарный продукт в ходе переработки может обеспечить работу устройства контактирования, по меньшей мере, в течение 3
 5 месяцев, по меньшей мере, 6 месяцев или, по меньшей мере, 1 год без замены катализатора в зоне контактирования.

Комбинации выбранных катализаторов могут обеспечить снижение содержания, по меньшей мере, части Ni/V/Fe, по меньшей мере, части C₅ асфальтенов, по меньшей
 10 мере, части металлов в солях металлов органических кислот, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в СКЧ, по меньшей мере, части остатка, или их сочетания, в углеводородном сырье до изменения других характеристик углеводородного сырья, при сохранении стабильности смеси углеводородное
 15 сырье/суммарный продукт в ходе переработки (например, сохранение величины R-фактора углеводородного сырья выше 1,5). В качестве альтернативы, содержание C₅ асфальтенов, СКЧ, и/или удельный вес API может быть снижено постепенно за счет контакта углеводородного сырья с выбранными катализаторами. Возможность постепенного и/или селективного изменения характеристик углеводородного сырья
 20 может обеспечить сохранение стабильности смеси углеводородное сырье/суммарный продукт в ходе переработки.

В некоторых вариантах первый катализатор (описан выше) может быть расположен выше по потоку, чем серия катализаторов. Такое размещение первого катализатора может обеспечить удаление высокомолекулярных загрязнений,
 25 металлических загрязнений, и/или металлов в солях металлов органических кислот, при поддержании стабильности смеси углеводородное сырье/суммарный продукт.

В некоторых вариантах первый катализатор обеспечивает удаление, по меньшей мере, части Ni/V/Fe, удаление кислотных компонентов, удаление компонентов,
 30 которые дают вклад в уменьшение времени жизни других катализаторов в устройстве, или их сочетаний, из углеводородного сырья. Например, уменьшение содержания, по меньшей мере, части C₅ асфальтенов в смеси углеводородное сырье/суммарный продукт, по сравнению с углеводородным сырьем, предотвращает закупоривание
 35 других катализаторов, следующих ниже, и таким образом, увеличивается срок службы устройства контактирования, которое может работать без пополнения катализатора. Удаление, по меньшей мере, части Ni/V/Fe из углеводородного сырья, в некоторых вариантах, может увеличить время жизни одного или нескольких катализаторов, расположенных после первого катализатора.

Второй катализатор (катализаторы) и/или третий катализатор (катализаторы) может быть расположен ниже первого катализатора. Дальнейший контакт смеси углеводородное сырье/суммарный продукт со вторым катализатором
 40 (катализаторами) и/или третьим катализатором (катализаторами) может дополнительно снизить СКЧ, снизить содержание Ni/V/Fe, содержание серы, содержание кислорода и/или снизить содержание металлов в солях металлов и органических кислот.
 45

В некоторых вариантах при контакте углеводородного сырья со вторым катализатором (катализаторами) и/или третьим катализатором (катализаторами)
 50 может быть получена смесь углеводородного сырья и суммарного продукта, которая имеет пониженное СКЧ, пониженное содержание серы, содержание кислорода, содержание металлов в солях металлов органических кислот, пониженное содержание асфальтенов, пониженную вязкость, или их сочетания, по сравнению с

соответствующими характеристиками углеводородного сырья, причем сохраняется стабильность смеси углеводородного сырья и суммарного продукта в ходе переработки. Второй катализатор может быть расположен последовательно, или второй катализатор предшествует третьему катализатору, или наоборот.

Возможность подачи водорода в заданную зону контактирования способствует минимизации потребления водорода в ходе контактирования. Комбинации катализаторов, которые способствуют генерации водорода в ходе контактирования, и катализаторов, которые потребляют относительно небольшое количество водорода в ходе контактирования, могут быть использованы с целью изменения выбранных свойств неочищенного продукта по сравнению с аналогичными характеристиками углеводородного сырья. Например, четвертый катализатор может быть использован в сочетании с первым катализатором (катализаторами), вторым катализатором (катализаторами), третьим катализатором (катализаторами), пятым катализатором (катализаторами), шестым катализатором (катализаторами), и/или седьмым катализатором (катализаторами) для того, чтобы изменить выбранные характеристики углеводородного сырья, в то время как другие свойства углеводородного сырья изменяются лишь в заданной степени, и/или в то время как поддерживается стабильность углеводородного сырья/суммарного продукта. Последовательность и/или количество катализаторов могут быть выбраны таким образом, чтобы минимизировать суммарное потребление водорода, в то время как поддерживается стабильность углеводородного сырья/суммарного продукта. Минимальное суммарное потребление водорода обеспечивает поддержание показателей содержания остатка, содержания ВГО, содержания дистиллята, показателя удельного веса API, или их сочетаний для углеводородного сырья в диапазоне 20% от соответствующих показателей углеводородного сырья, тогда как показатели СКЧ и/или вязкости неочищенного продукта составляют не более 90% от СКЧ и/или вязкости углеводородного сырья.

С уменьшением суммарного потребления водорода углеводородным сырьем можно получить неочищенный продукт, который имеет распределение диапазона кипения, аналогичное распределению точек кипения углеводородного сырья, и пониженное значение СКЧ по сравнению с СКЧ углеводородного сырья. Кроме того, отношение атомов Н/С в неочищенном продукте может изменяться лишь в относительно небольшой степени по сравнению с отношением атомов Н/С в углеводородном сырье.

Генерация водорода в конкретной зоне контактирования может обеспечить селективное добавление водорода в другие зоны контактирования и/или обеспечить селективное восстановление свойств углеводородного сырья. В некоторых вариантах четвертый катализатор (катализаторы) может быть расположен выше или ниже по потоку, или между дополнительным катализатором (катализаторами), описанными согласно изобретению. Водород может генерироваться в ходе контактирования углеводородного сырья с четвертым катализатором (катализаторами), и водород может быть подан в зону контактирования, которая включает дополнительный катализатор (катализаторы). Подача водорода может направляться противоположно потоку углеводородного сырья. В некоторых вариантах подача водорода может направляться совместно с потоком углеводородного сырья.

Например, в многоярусной конфигурации (смотрите, например, фиг.2В), водород может генерироваться в ходе контактирования в одной зоне контактирования (например, зона контактирования 102 на фиг.2В), и водород может подаваться в

дополнительную зону контактирования (например, в зону контактирования 114 на фиг.2В) в направлении, противоположном потоку углеводородного сырья. В некоторых вариантах поток водорода может направляться совместно с потоком углеводородного сырья. В качестве альтернативы, в многоярусной конфигурации (смотрите, например, фиг.3В), водород может генерироваться в ходе контактирования в одной зоне контактирования (например, зоне контактирования 102 на фиг.3В). Источник водорода может подаваться в первую дополнительную зону контактирования в направлении, противоположном потоку углеводородного сырья (например, подача водорода по трубопроводу 106' в зону контактирования 114 на фиг.3В), и во вторую дополнительную зону контактирования в направлении, аналогичном потоку углеводородного сырья (например, добавление водорода по трубопроводу 106' в зону контактирования 116 на фиг.3В).

В некоторых вариантах четвертый катализатор и шестой катализатор используются последовательно, или четвертый катализатор предшествует шестому катализатору, или наоборот. Комбинация четвертого катализатора с дополнительным катализатором (катализаторами) может снизить показатель СКЧ, снизить содержание Ni/V/Fe и/или содержание металлов в солях металлов органических кислот, при низком суммарном потреблении водорода углеводородным сырьем. Низкое суммарное потребление водорода может обеспечить изменение других характеристик неочищенного продукта лишь в небольшой степени по сравнению с такими же характеристиками углеводородного сырья.

В некоторых вариантах могут быть использованы два различных седьмых катализатора в комбинации. Седьмой катализатор, использованный выше по потоку, чем следующий ниже седьмой катализатор, может иметь суммарное содержание металла (металлов) 6-й группы, на 1 грамм катализатора, в диапазоне от 0,0001-0,06 грамма. Следующий ниже седьмой катализатор может иметь суммарное содержание металла (металлов) 6-й группы, на 1 грамм следующего ниже седьмого катализатора, которое равно или больше, чем суммарное содержание металла (металлов) 6-й группы в предшествующем седьмом катализаторе, или, по меньшей мере, 0,02 грамма металла (металлов) группы 6 на 1 грамм катализатора. В некоторых вариантах расположение предшествующего седьмого катализатора и следующего ниже седьмого катализатора может быть обратным. Возможность использования относительно небольшого количества каталитически активного металла в следующем ниже седьмом катализаторе может обеспечить изменение других характеристик неочищенного продукта лишь в небольшой степени по сравнению с такими же свойствами углеводородного сырья (например, относительно небольшие изменения содержания гетероатомов, показателя удельного веса API, содержания остатка, содержания ВГО или их сочетания).

При контакте углеводородного сырья с предшествующими и следующими ниже седьмыми катализаторами можно получить неочищенный продукт, который имеет значение СКЧ не более 90%, не более 80%, не более 50%, не более 10% или, по меньшей мере, 1% от СКЧ углеводородного сырья. В некоторых вариантах СКЧ углеводородного сырья может снижаться постепенно в результате контакта с предшествующими и следующими ниже седьмыми катализаторами (например, контакт углеводородного сырья с катализатором для того, чтобы получить исходный неочищенный продукт с измененными характеристиками по сравнению с углеводородным сырьем, и затем контакт исходного неочищенного продукта с дополнительным катализатором, чтобы получить неочищенный продукт с

измененными характеристиками по сравнению с исходным неочищенным продуктом). Возможность постепенного снижения СКЧ может способствовать сохранению стабильности смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом в ходе переработки.

В некоторых вариантах выбор катализатора и/или последовательности катализаторов в сочетании с регулированием условий контактирования (например, температуры и/или скорости потока углеводородного сырья) может способствовать уменьшению потребления водорода углеводородным сырьем, сохранению стабильности смеси углеводородного сырья и суммарного продукта в ходе переработки, и изменению одного или нескольких свойств неочищенного продукта по сравнению с соответствующими характеристиками углеводородного сырья. На стабильность смеси углеводородного сырья и суммарного продукта могут влиять различные фазы, выделяющиеся из смеси углеводородного сырья и суммарного продукта. Разделение фаз может быть вызвано, например, нерастворимостью углеводородного сырья и/или неочищенного продукта в смеси углеводородное сырье/суммарный продукт, флокуляцией асфальтенов из смеси углеводородное сырье/суммарный продукт, осаждением компонентов из смеси углеводородное сырье/суммарный продукт, или их сочетаниями.

В определенные моменты в ходе процесса контактирования может изменяться концентрация углеводородного сырья и/или суммарного продукта в смеси углеводородного сырья и суммарного продукта. Когда концентрация суммарного продукта в смеси углеводородного сырья и суммарного продукта изменяется за счет образования неочищенного продукта, растворимость компонентов углеводородного сырья и/или компонентов суммарного продукта в смеси углеводородного сырья и суммарного продукта имеет тенденцию изменяться. Например, углеводородное сырье может содержать компоненты, которые растворимы в углеводородном сырье в начале переработки. Поскольку характеристики углеводородного сырья изменяются (например, СКЧ, ОМУ, C_5 асфальтены, Р-фактор, или их сочетания), компоненты могут становиться менее растворимыми в смеси углеводородного сырья и суммарного продукта. В некоторых случаях, углеводородное сырье и суммарный продукт могут образовать две фазы и/или становиться нерастворимыми между собой. Кроме того, изменения растворимости приводят к образованию двух или более фаз в смеси углеводородного сырья и суммарного продукта. Образование двух фаз в результате флокуляции асфальтенов, изменение концентрации углеводородного сырья и суммарного продукта, и/или осаждение компонентов, имеет тенденцию уменьшать срок службы одного или нескольких катализаторов. Кроме того, может снижаться эффективность процесса. Например, может возникнуть необходимость в повторной обработке смеси углеводородного сырья и суммарного продукта, чтобы получить неочищенный продукт с желательными характеристиками.

В ходе переработки, можно подвергать мониторингу Р-фактор смеси углеводородное сырье/суммарный продукт и можно оценивать стабильность процесса, углеводородного сырья, и/или смеси углеводородное сырье/суммарный продукт. Типичное значение Р-фактора, которое составляет не более 1,0, обычно указывает на протекание флокуляции асфальтенов из углеводородного сырья. Если значение Р-фактора первоначально равно, по меньшей мере 1,0, и в ходе контактирования этот Р-фактор увеличивается или является относительно стабильным, это указывает, что углеводородное сырье является относительно стабильным в ходе контактирования. Стабильность смеси углеводородное

сырье/суммарный продукт, которую оценивают по Р-фактору, можно контролировать путем регулирования условий контактирования, путем подбора катализаторов, путем селективного упорядочения расположения катализаторов, или их сочетаний. Такое регулирование условий контактирования может включать регулирование ОСПЖ, температуры, давления, потребления водорода, потока углеводородного сырья, или их сочетания.

Обычно углеводородное сырье, имеющее значение вязкости, которое препятствует транспортированию и/или перекачке углеводородного сырья, вводят в контакт при повышенном давлении водорода (например, по меньшей мере, 7 МПа, по меньшей мере, 10 МПа или, по меньшей мере, 15 МПа), чтобы получить более текучие продукты. При повышенном давлении водорода ингибируется образование кокса, таким образом, характеристики углеводородного сырья могут быть изменены при минимальном образовании кокса. Поскольку снижение вязкости, содержания остатка и C_5/C_7 асфальтенов не зависит от давления водорода, уменьшение этих характеристик не будет происходить, если температура контактирования не достигнет, по меньшей мере, 300°C. Для некоторых типов углеводородного сырья может потребоваться температура, по меньшей мере, 350°C для того, чтобы снизить целевые характеристики углеводородного сырья, с целью получения продукта, который соответствует желательным техническим условиям. При повышенной температуре может наблюдаться образование кокса даже при повышенном давлении водорода. Когда изменяются характеристики углеводородного сырья, Р-фактор углеводородного сырья/суммарного продукта может уменьшаться ниже 1,0 и/или может образоваться осадок, что приводит к нестабильности смеси продуктов. Поскольку для повышенного давления водорода требуются значительные количества водорода, желательным является способ восстановления свойств, который не зависит от давления при минимальной температуре.

При контакте углеводородного сырья, имеющего вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C (например, по меньшей мере 100 сСт, по меньшей мере, 1000 сСт или, по меньшей мере, 2000 сСт) в контролируемом температурном диапазоне от 370°C до 450°C, от 390°C до 440°C или от 400°C до 430°C под давлением не более 7 МПа, с одним или несколькими катализаторами согласно изобретению образуется неочищенный продукт, имеющий измененные характеристики (например, вязкость, содержание остатка и C_5/C_7 асфальтенов) не более чем на 50%, не более чем на 30%, не более чем на 20%, не более чем на 10%, не более чем на 1% от соответствующих характеристик углеводородного сырья. В ходе контакта Р-фактор может оставаться выше 1,0 за счет регулирования температуры контактирования. Например, в некоторых вариантах, если температура возрастает выше 450°C, Р-фактор падает ниже 1,0, и смесь углеводородного сырья с суммарным продуктом становится нестабильной. Если температура снижается ниже 370°C, то наблюдаются минимальные изменения свойств углеводородного сырья.

В некоторых вариантах контактирования температура регулируется таким образом, что удаляются C_5 асфальтены и/или другие асфальтены при сохранении содержания ОМУ в углеводородном сырье. Уменьшение содержания ОМУ за счет потребления водорода и/или повышенной температуры контактирования может привести к образованию двух фаз, что может снизить стабильность смеси углеводородного сырья и суммарного продукта и/или срок службы одного или нескольких катализаторов. Контроль температуры контактирования и потребления водорода в сочетании с катализаторами, которые определены в описании,

обеспечивает снижение C_5 асфальтенов, в то время как содержание ОМУ в углеводородном сырье изменяется лишь в относительно небольшой степени.

В некоторых вариантах условия контактирования регулируются таким образом, что температура в одной или нескольких зонах контактирования может быть различной. Эксплуатация при различных температурах обеспечивает селективное изменение характеристик углеводородного сырья при сохранении стабильности смеси углеводородного сырья и суммарного продукта. В начале процесса углеводородное сырье поступает в первую зону контактирования. Первая температура контактирования означает температуру в первой зоне контактирования. Другие температуры контактирования (например, вторая температура, третья температура, четвертая температура, и т.д.) представляют собой температуры в зонах контактирования, которые расположены после первой зоны контактирования. Первая температура контактирования может находиться в диапазоне от 100 до 420°C, и вторая температура контактирования может находиться в диапазоне, который на 20-100°C, 30-90°C, или 40-60°C отличается от температуры в первой зоне контактирования. В некоторых вариантах вторая температура контактирования больше, чем первая температура контактирования. При наличии различных температур контактирования возможно снижение содержания СКЧ и/или C_5 асфальтенов в неочищенном продукте по сравнению с содержанием СКЧ и/или C_5 асфальтенов в углеводородном сырье в большей степени, чем снижение содержания СКЧ и/или C_5 асфальтенов (если оно имеется), когда первая и вторая температура контактирования являются одинаковыми или отличаются друг от друга не более чем на 10°C.

Например, первая зона контактирования может включать первый катализатор (катализаторы) и/или четвертый катализатор (катализаторы), и вторая зона контактирования может включать другой катализатор (катализаторы) согласно изобретению. Первая температура контактирования может составлять 350°C, и вторая температура контактирования может составлять 300°C. Контакт углеводородного сырья в первой зоне контактирования с первым катализатором и/или четвертым катализатором при повышенной температуре до контакта с другим катализатором (катализаторами) во второй зоне контактирования может привести к более значительному уменьшению СКЧ и/или C_5 асфальтенов в углеводородном сырье по сравнению с уменьшением СКЧ и/или C_5 асфальтенов в таком же углеводородном сырье, когда первая и вторая температура контактирования отличаются не более чем на 10°C.

В некоторых вариантах условия контактирования регулируются таким образом, что суммарное парциальное давление водорода в зоне контактирования поддерживается на желательном уровне, при заданной скорости потока и повышенной температуре. Возможность эксплуатации при парциальном давлении водорода не более 3,5 МПа обеспечивает увеличение ОСПЖ (например, увеличение, по меньшей мере, до 0,5 ч⁻¹, по меньшей мере, 1 ч⁻¹, по меньшей мере, 2 ч⁻¹, по меньшей мере, 5 ч⁻¹ или, по меньшей мере, 10 ч⁻¹) с таким же или более длительным сроком службы катализатора, как при контактировании с парциальным давлением водорода, по меньшей мере, 4 МПа. Эксплуатация при пониженном парциальном давлении водорода снижает эксплуатационные затраты и обеспечивает проведение контактирования с ограниченным количеством доступного водорода.

Например, зона контактирования может включать четвертый катализатор и/или пятый катализатор. Условиями контактирования могут быть: температура выше 360

С, ОСПЖ 1 ч^{-1} , суммарное парциальное давление водорода 3,5 МПа. Контакт углеводородного сырья с четвертым и/или пятым катализатором в этих условиях может обеспечить непрерывное использование катализатора, по меньшей мере, в течение 500 часов, при восстановлении желательных свойств углеводородного сырья.

В некоторых вариантах удаление, по меньшей мере, части металлоорганических соединений и/или металлов из углеводородного сырья осуществляется до контактирования углеводородного сырья с другими катализаторами. Например, небольшое количество молибденорганики (например, не более 50 ч./млн, по массе, не более 20 ч./млн, по массе, или не более 10 ч./млн, по массе) в углеводородном сырье может снизить активность катализатора при контакте углеводородного сырья с катализатором. Молибденорганика может превращаться в сульфиды молибдена в ходе контактирования с катализатором. Сульфиды молибдена могут осаждаться из раствора, вызывая накопление твердых молибденовых соединений в реакторе. Накопление осадка в реакторе может привести к перепаду давления в зоне контактирования, таким образом, предотвращается проход углеводородного сырья через зону контактирования с желательной скоростью потока. Кроме того, металлоорганические соединения могут промотировать образование кокса в ходе контактирования. Удаление, по меньшей мере, части "активных" металлоорганических соединений и/или металлов из углеводородного сырья может увеличить срок службы катализаторов, используемых в процессе гидроочистки и/или повысить эффективность процесса переработки. Кроме того, удаление активных металлоорганических соединений может обеспечить переработку углеводородного сырья более эффективным способом. Например, первая зона контактирования может содержать восьмой катализатор, и вторая зона контактирования может содержать девятый катализатор. Контакт углеводородного сырья, имеющего, по меньшей мере, 0,1 ч./млн, по массе молибдена при давлении контактирования не более 7 МПа, ОСПЖ, по меньшей мере, $0,1 \text{ ч}^{-1}$ и температуре, по меньшей мере 300°C , с восьмым катализатором может привести к снижению содержания, по меньшей мере, части молибденорганики в углеводородном сырье. Контакт углеводородного сырья, имеющего пониженное содержание молибдена, с девятым катализатором может привести к уменьшению, по меньшей мере, части Ni/V/Fe и, по меньшей мере, части компонентов, дающих вклад в остаток, C_5/C_7 асфальтены, и/или вязкость, чтобы получить неочищенный продукт, подходящий для транспортировки и/или дальнейшей переработки.

В некоторых вариантах шестой катализатор и/или десятый катализатор могут быть расположены в третьей зоне контактирования, следующей ниже первой зоны контактирования и предшествующей второй зоне контактирования. Контакт углеводородного сырья, имеющего пониженное содержание молибдена, с катализатором в третьей зоне контактирования может дополнительно снизить содержание Ni/V/Fe без повышения рабочего давления выше 7 МПа.

Углеводородное сырье, имеющее удельный вес API не более 10 (например, битум и/или тяжелая нефть/битуминозные пески), может быть превращено в различные углеводородные потоки с помощью ряда технологических стадий. Например, сырье может быть добыто из углеводородной формации, и битум может быть экстрагирован из сырой нефти. Во время процесса экстракции битум разбавляется нефтью. До переработки битума удаляется разбавляющая нефть, и образовавшийся продукт подвергается вакуумной дистилляции в установке, чтобы получить легкие углеводороды и тяжелые углеводороды. Легкие углеводороды транспортируются для

дальнейшей переработки. Более тяжелые компоненты битума обычно обрабатывают в одной или нескольких установках коксования и в одной или нескольких установках гидрокрекинга остатка (например, в установках с кипящим слоем, таких как LC-Finer). Коксование (например, процессы флюид-коксования и/или замедленного коксования) включает крекинг молекул битума до более легких компонентов.

В установке гидрокрекинга остатка более тяжелые компоненты битума вводят в контакт с катализатором в присутствии углеводородов, чтобы получить более легкие компоненты и непревращенный остаточный поток. Этот непревращенный остаточный поток можно отправлять в реактор флюид-коксования, в качестве дополнительного сырья этих установок. В установке гидрокрекинга остатка можно перерабатывать 50000 баррелей (7950 м³) в сутки смеси 60/40 битума и вакуумно-отбензиненного битумного сырья.

Уменьшение вязкости и/или содержания остатка в углеводородном сырье с целью получения потока сырья, который можно перерабатывать в установке гидрокрекинга остатка, может повысить глубину переработки углеводородного сырья. Устройство с использованием способов и катализаторов согласно изобретению для изменения свойств углеводородного сырья может быть расположено выше одной или нескольких установок крекинга (например, установка крекинга в кипящем слое, установка флюидного каталитического крекинга, установка термического крекинга или другие известные установки для превращения углеводородного сырья в более легкие компоненты). При обработке углеводородного сырья в одном или нескольких устройствах, определенных в описании, можно получать сырье, для которого улучшается степень переработки в установке крекинга, по меньшей мере, в 2 раза, по меньшей мере, в 4 раза, по меньшей мере, в 10 раз или, по меньшей мере, в 100 раз. Например, устройство для обработки углеводородного сырья, имеющего вязкость, по меньшей мере, 100 сСт при 37,8°C, и/или 0,1 грамма остатка на 1 грамм углеводородного сырья, может включать одно или несколько устройств контактирования, которые определены в описании и расположены до установки крекинга. Устройство контактирования может содержать один или несколько катализаторов согласно изобретению, обеспечивающих получение неочищенного продукта, имеющего вязкость не более 50% от вязкости углеводородного сырья при 37,8°C, и/или не более 90% от остатка углеводородного сырья. Неочищенный продукт и/или смесь неочищенного продукта и углеводородного сырья может поступать в установку гидрокрекинга остатка. Поскольку неочищенный продукт и/или смесь неочищенного продукта и углеводородного сырья имеет меньшую вязкость, чем исходное углеводородное сырье, может быть улучшена глубина превращения в установке крекинга.

При эксплуатации нефтеперерабатывающего завода углеводородное сырье, имеющее, по меньшей мере, 0,01 грамма C₅ асфальтенов, может быть подвергнуто деасфальтизации, до обработки путем гидроочистки. Процессы деасфальтизации могут включать экстракцию растворителем и/или контактирование сырья с катализатором для того, чтобы удалить асфальтены. Снижение содержания, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в вязкость, по меньшей мере, части компонентов, которые дают вклад в остаток, и/или асфальтенов до процесса деасфальтизации может исключить необходимую экстракцию растворителем, снизить необходимое количество растворителя, и/или повысить эффективность процесса деасфальтизации. Например, устройство для обработки углеводородного сырья, имеющего, на 1 грамм углеводородного сырья, по меньшей мере, 0,01 грамма C₅ асфальтенов и/или 0,1

грамма остатка и вязкость, по меньшей мере, 10 сСт при 37,8°C, может включать одно или несколько устройств контактирования согласно изобретению, расположенных выше по потоку, чем установка деасфальтизации. Устройство контактирования может содержать один или несколько катализаторов согласно изобретению, которые способны производить неочищенный продукт, имеющий содержание C₅ асфальтенов не более 50% от содержания C₅ асфальтенов в углеводородном сырье, содержание остатка не более 90% от содержания остатка в углеводородном сырье, вязкость не более 50% от вязкости углеводородов, или их сочетания. Неочищенный продукт и/или смесь неочищенного продукта и углеводородного сырья может поступать в установку деасфальтизации. Поскольку неочищенный продукт и/или смесь неочищенного продукта и углеводородного сырья имеет меньшее содержание асфальтенов и остатка и/или меньшую вязкость, чем исходное углеводородное сырье, эффективность обработки на установке деасфальтизации может повышаться, по меньшей мере, на 5%, по меньшей мере, на 10%, по меньшей мере, на 20% или, по меньшей мере, на 50% от исходной эффективности.

В некоторых вариантах при контакте неочищенного сырья с одним или несколькими катализаторами согласно изобретению получается неочищенный продукт, который имеет повышенную концентрацию нефти. Эта нефть может быть выделена из неочищенного продукта и ее смешивают с неочищенным сырьем, чтобы получить сырье, подходящее для транспортирования и/или соответствующее техническим условиям трубопроводного транспорта. Например, неочищенное сырье можно контактировать, по меньшей мере, с третьим катализатором и цеолитным катализатором. Цеолитный катализатор может содержать 10 масс.%, 20 масс.%, 30 масс.%, или 40 масс.% цеолитного катализатора USY, и/или ультрастабильного Y цеолитного катализатора. Цеолитный катализатор может уменьшать содержание части углеводородов, чтобы получить нефть. Нефть может быть выделена из неочищенного продукта с использованием известных приемов фракционной дистилляции, и ее смешивают с неочищенным сырьем, другим неочищенным сырьем, и/или другими углеводородами с образованием смеси.

ПРИМЕРЫ

Ниже представлены не ограничивающие примеры получения носителя, катализаторов и устройств с выбранным расположением катализатора и регулируемые условиями контактирования.

Пример 1. Получение носителя.

Носитель получают путем диспергирования 576 грамм оксида алюминия (фирма Criterion Catalysts & Technologies LP, Michigan City, Michigan, USA) с 585 грамм воды и 8 грамм безводной азотной кислоты в течение 35 минут. Образовавшуюся диспергированную смесь подвергают экструзии через матричную плиту 1.3 Трехлепестковой™, высушивают между 90 и 125°C, и затем прокаливают при 918°C, что дает 650 грамм прокаленного носителя со средним диаметром пор 182 Å.

Прокаленный носитель помещают в печь Линдберга. Температуру печи поднимают до 1000-1100°C в течение 1,5 часов, и затем выдерживают в этом диапазоне в течение 2 часов, чтобы получить носитель. В 1 грамме этого носителя содержатся: 0,0003 грамма гамма-оксида алюминия, 0,0008 грамма альфа оксида алюминия, 0,0208 грамма дельта оксида алюминия и 0,9781 грамма тета-оксида алюминия, что определяется с использованием рентгеновской дифракции. Носитель имеет удельную поверхность 110 м²/г и суммарный объем пор 0,821 см³/г. Этот носитель имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 232 Å, причем 66,7%

суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 85 Å от среднего диаметра пор.

В этом примере продемонстрировано приготовление носителя, который имеет распределение пор по размерам, по меньшей мере, 180 Å и содержит, по меньшей мере, 0,1 грамма тета-оксида алюминия.

Пример 2. Получение ванадиевого катализатора имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 230 Å.

Ванадиевый катализатор получают следующим образом. Алюминийоксидный носитель, приготовленный способом, описанным в Примере 1, пропитывают ванадиевым пропитывающим раствором, полученным путем смешивания 7,69 грамм VO_2 с 82 грамм деионизированной воды. Раствор имеет pH 2,27.

Алюминийоксидный носитель (100 г) пропитывают ванадиевым пропитывающим раствором, выдерживают в течение 2 часов при периодическом перемешивании, высушивают при 125°C в течение нескольких часов, и затем прокаливают при 480°C в течение 2 часов. Полученный катализатор содержит 0,04 грамма ванадия на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на носитель. Этот ванадиевый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 350 Å, объем пор 0,69 см³/г, и удельную поверхность 110 м²/г. Кроме того, 66,7% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам ванадиевого катализатора имеют диаметр пор в диапазоне 70 Å от среднего диаметра пор.

В этом примере продемонстрировано получение катализатора с металлом 5 группы, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 230 Å.

Пример 3. Получение молибденового катализатора, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 230 Å.

Молибденовый катализатор получают следующим образом. Алюминийоксидный носитель, полученный способом, описанным в Примере 1, пропитывают молибденовым пропитывающим раствором. Молибденовый пропитывающий раствор готовят путем смешивания 4,26 грамм $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$, 6,38 грамм MoO_3 , 1,12 грамм 30% H_2O_2 , 0,27 грамм моноэтаноламина (МЭА) и 6,51 грамм деионизированной воды, чтобы образовалась суспензия. Эту суспензию нагревают до 65°C, до растворения твердого вещества. Нагретый раствор охлаждают до комнатной температуры. Раствор имеет pH 5,36. Объем раствора доводят до 82 мл деионизированной водой. Алюминийоксидный носитель (100 грамм) пропитывают молибденовым пропитывающим раствором, выдерживают в течение 2 часов при периодическом перемешивании, высушивают при 125°C в течение нескольких часов и затем прокаливают при 480°C в течение 2 часов. Полученный катализатор содержит 0,04 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на носитель. Молибденовый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 250 Å, объем пор 0,77 см³/г, и удельная поверхность 116 м²/г. Кроме того, 67,7% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам молибденового катализатора имеют диаметр пор в диапазоне 86 Å от среднего диаметра пор.

При анализе молибденового катализатора методом спектроскопии комбинационного рассеяния наблюдаются полосы вблизи 810 см⁻¹, 834 см⁻¹ и 880 см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния катализатора регистрируют на спектрометре Chromex Raman 200, работающем с разрешением на четырех волновых числах. Длина волны возбуждения равна 785 нм при мощности на образце около 45

мВт. Шкала волновых чисел спектрометра прокалибрована с использованием известных полос для 4-ацетаминофенола. Положение полос 4-ацетаминофенола воспроизводится с точностью $\pm \text{см}^{-1}$. Для молибденового катализатора с гамма-алюминийоксидным носителем при анализе методом спектроскопии комбинационного
 5 рассеянии не наблюдаются полосы между 810 см^{-1} и 900 см^{-1} . На фиг.7 приведены спектры двух катализаторов. Кривая 138 относится к молибденовому катализатору, имеющему распределение пор по размерам со средним диаметром пор $250 \text{ \AA}$. Кривая 140 относится к катализатору с металлом из групп 6/10, который содержит, по
 10 меньшей мере, 0,5 грамма гамма-оксида алюминия, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор $120 \text{ \AA}$.

В этом примере продемонстрировано получение катализатора с металлом из группы 6, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по
 15 меньшей мере, $230 \text{ \AA}$. Кроме того, в этом примере продемонстрировано получение катализатора с металлом из группы 6, имеющем полосы вблизи 810 см^{-1} , 834 см^{-1} и 880 см^{-1} , что определяется с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученный таким образом катализатор отличается от катализатора на гамма-оксиде алюминия, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по
 20 меньшей мере, $100 \text{ \AA}$.

Пример 4. Получение молибден/ванадиевого катализатора, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, $230 \text{ \AA}$.

Молибден/ванадиевый катализатор получают следующим образом.

25 Алюминийоксидный носитель, полученный способом, описанным в Примере 1, пропитывают молибден/ванадиевым пропитывающим раствором, который получают следующим образом. Первый раствор готовят путем смешивания 2,14 грамм $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, 3,21 грамм MoO_3 , 0,56 грамм 30%-ного пероксида водорода (H_2O_2), 0,14 грамм моноэтаноламина (МЭА) и 3,28 грамм деионизированной воды, чтобы
 30 образовалась суспензия. Эту суспензию нагревают до 65°C , до растворения твердого вещества. Нагретый раствор охлаждают до комнатной температуры.

Второй раствор получают путем смешивания 3,57 грамм VOSO_4 и 40 грамм деионизированной воды. Объединяют первый раствор и второй раствор и добавляют
 35 достаточное количество деионизированной воды, доводя объем объединенного раствора до 82 мл, чтобы получить молибден/ванадиевый пропитывающий раствор. Оксид алюминия пропитывают молибден/ванадиевым пропитывающим раствором, выдерживают в течение 2 часов при периодическом перемешивании, высушивают при 125°C в течение нескольких часов, и затем прокаливают при 480°C в течение 2
 40 часов. Полученный катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,02 грамма ванадия и 0,02 грамма молибдена, причем остальное приходится на носитель. Молибден/ванадиевый катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор $300 \text{ \AA}$.

45 В этом примере продемонстрировано получение катализатора с металлом 6-й группы и металлом 5-й группы, имеющего распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере $230 \text{ \AA}$. Для ванадий/молибденового катализатора наблюдаются полосы вблизи 770 см^{-1} и 990 см^{-1} при анализе методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На фиг.7 приведены спектры для ванадиевого
 50 катализатора. Кривая 142 относится к молибденовому катализатору, имеющему распределение пор по размерам со средним диаметром пор $250 \text{ \AA}$.

В этом примере также продемонстрировано получение катализатора с металлом 5-

й группы, имеющего при анализе методом спектроскопии комбинационного рассеяния полосы вблизи 770 см^{-1} и 990 см^{-1} .

Пример 5. Контакт неочищенного сырья с тремя катализаторами.

Трубчатый реактор с центрально расположенным карманом оборудован термопарой для измерения температуры по всему слою катализатора. Слои катализатора формируются путем заполнения пространства между карманом и внутренней стенкой реактора катализатором и карбидом кремния (отверстие сита 20, фирма Stanford Materials; Aliso Viejo, CA). Полагают, что такой карбид кремния обладает низкой каталитической активностью (или она отсутствует) в описанных здесь условиях. Все катализаторы смешивают с равным по объему количеством карбида кремния, до размещения этой смеси в зонах контактирования реактора.

Поток неочищенного сырья внутри реактора направлен сверху реактора вниз. Карбид кремния, расположенный внизу реактора, играет роль нижнего носителя. Сверху этого слоя карбида кремния расположена смесь нижнего катализатора с карбидом кремния (42 см^3), образуя нижнюю зону контактирования. Этот нижний катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 77 Å , причем 66,7% суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 20 Å от среднего диаметра пор. Нижний катализатор содержит 0,095 грамма молибдена и 0,025 грамма никеля на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель.

Сверху нижней зоны контактирования расположена смесь среднего катализатора с карбидом кремния (56 см^3), образуя среднюю зону контактирования. Этот средний катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 98 Å , причем 66,7% суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 24 Å от среднего диаметра пор. Средний катализатор содержит 0,02 г никеля и 0,08 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель.

Сверху средней зоны контактирования расположена смесь верхнего катализатора с карбидом кремния (42 см^3), образуя верхнюю зону контактирования. Этот верхний катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 192 Å и содержит 0,04 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится, главным образом, на гамма-алюминийоксидный носитель.

Карбид кремния размещен сверху верхней зоны контактирования с целью заполнения пустого пространства и обеспечения зоны подогрева. Слои катализатора помещают в печь Линдберга, в которой имеется пять зон нагрева, соответствующих зоне подогрева, верхней, средней и нижней зоне контактирования, и нижний носитель.

Катализаторы подвергают сульфидированию путем введения газообразной смеси, содержащей 5 об.% сероводорода и 95 об.% водорода в зону контактирования со скоростью 1,5 литра газообразной смеси на объем (мл) суммарного катализатора (карбид кремния не учитывается как часть объема катализатора). Температуру в зонах контактирования повышают до 204°C (400°F) в течение 1 часа и выдерживают при 204°C в течение 2 часов. После выдерживания при 204°C , температуру в зонах контактирования постепенно повышают до 316°C (600°F) со скоростью 10°C (50°F) в час. Зоны контактирования выдерживают 1 час при 316°C , затем постепенно повышают температуру до 370°C (700°F) в течение 1 часа и выдерживают 2 часа при 370°C . Затем зонам контактирования дают охладиться до комнатной температуры.

Сырую нефть с платформы Mars в Мексиканском заливе фильтруют, затем

нагревают в печи при температуре 93°C (200°F) в течение 12-24 часов, чтобы получить неочищенное сырье, имеющее характеристики, указанные в таблице 1, фиг.8. Это неочищенное сырье подают сверху в реактор. Неочищенное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, среднюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Неочищенное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет 328 нм³/м³ (2000 куб. фут на баррель), ОСПЖ равна 1 ч⁻¹, и давление - 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм). Три зоны контактирования нагревают до 370°C (700°F) и выдерживают при 370°C в течение 500 часов. Затем повышают температуру в трех зонах контактирования и выдерживают в следующей последовательности: 379°C (715°F) в течение 500 часов, и затем при 388°C (730°F) 500 часов, затем 390°C (734°F), 1800 часов, и затем 394°C (742°F) в течение 2400 часов.

Суммарный продукт (то есть неочищенный продукт и газ) выходит из слоя катализатора. Суммарный продукт поступает в газожидкостной сепаратор фаз. В газожидкостном сепараторе суммарный продукт разделяется на неочищенный продукт и газ. Входящий в устройство газ измеряется с помощью регулятора массового потока. Выходящий из устройства газ измеряется с помощью водяного газометра. Неочищенный продукт периодически анализируют, чтобы определить массовый процент компонентов неочищенного продукта. Приведенные результаты представляют собой усредненные найденные значения массовых процентов компонентов. Свойства неочищенного продукта обобщены в таблице 1 на фиг.8.

Как показано в таблице 1, неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, содержание серы 0,0075 грамма, содержание остатка 0,255 грамма, содержание кислорода 0,0007 грамма. Неочищенный продукт имеет отношение содержания ОМУ к содержанию С₅ асфальтенов, равное 1,9, и СКЧ - 0,09. Суммарное содержание никеля и ванадия составляет 22,4 ч./млн, по массе.

Срок службы катализаторов определяется путем измерения средневзвешенной температуры слоя ("WABT") в зависимости от длительности опыта с неочищенным сырьем. Срок службы катализаторов может коррелировать с температурой слоя катализатора. Полагают, что когда срок службы катализатора снижается, показатель WABT увеличивается. На фиг.9 приведен график зависимости WABT от времени опыта с улучшением неочищенного сырья в зоне контактирования, как описано в этом примере. Кривая 144 соответствует среднему значению WABT в трех зонах контактирования в зависимости от продолжительности пробега (в часах) при контактировании неочищенного сырья с верхним, средним, и нижним катализаторами. На протяжении большей части пробега, значение WABT зоны контактирования изменяется лишь приблизительно на 20°C. Из этого относительно стабильного значения WABT можно оценить, что каталитическая активность катализатора не изменяется. Обычно продолжительность пробега в пилотной установке 3000-3500 часов соответствует одному году работы в промышленной установке.

В этом примере продемонстрировано, что при контактировании неочищенного сырья с одним катализатором, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 180 Å, и с дополнительными катализаторами, имеющими распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне между 90 и 180 Å, причем, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 45 Å от среднего

диаметра пор, с регулируемыми условиями контактирования, получается суммарный продукт, который включает неочищенный продукт. По данным измерения Р-фактора поддерживается стабильность смеси неочищенного сырья и суммарного продукта. Неочищенный продукт имеет пониженное СКЧ, пониженное содержание Ni/V/Fe, пониженное содержание серы и пониженное содержание кислорода по сравнению с неочищенным сырьем, в то время как содержание остатка и содержание ВГО в неочищенном продукте составляет 90%-110% от соответствующих значений для неочищенного сырья.

Пример 6. Контакт неочищенного сырья с двумя катализаторами, которые имеют распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне между 90 и 180 Å.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), метод сульфидирования катализаторов, способ выделения суммарного продукта и метод анализа неочищенного продукта были аналогичны описанным в Примере 5. Каждый катализатор смешивают с равным по объему количеством карбида кремния.

Поток неочищенного сырья внутри реактора направлен сверху реактора вниз.

Реактор заполняют снизу вверх следующим образом. Карбид кремния, расположенный внизу реактора, играет роль нижнего носителя. Сверху этого слоя карбида кремния расположена смесь нижнего катализатора с карбидом кремния (80 см³), образуя нижнюю зону контактирования. Этот нижний катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 127 Å, причем 66,7% суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 32 Å от среднего диаметра пор. Нижний катализатор содержит 0,11 грамма молибдена и 0,02 грамма никеля на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель.

Сверху нижней зоны контактирования расположена смесь верхнего катализатора с карбидом кремния (80 см³), образуя верхнюю зону контактирования. Этот верхний катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 100 Å, причем 66,7% суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 20 Å от среднего диаметра пор. Верхний катализатор содержит 0,03 г никеля и 0,12 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель. Карбид кремния размещен сверху верхней зоны контактирования с целью заполнения пустого пространства и обеспечения зоны подогрева. Слой катализатора помещают в печь Линдберга, в которой имеется четыре зоны нагрева, соответствующие зоне подогрева, двум зонам контактирования, и нижнему носителю.

Наверх реактора подают сырую нефть BS-4 (Венесуэла), имеющую характеристики, указанные в таблице 2, фиг.10. Неочищенное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Неочищенное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет 160 нм³/м³ (1000 куб. фут на баррель), ОСПЖ равна 1 ч⁻¹, и давление - 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм). Две зоны контактирования нагревают до 260°C (500°F) и выдерживают при 260°C в течение 287 часов. Затем повышают температуру в двух зонах контактирования и выдерживают в следующей последовательности: 270°C (525°F) в течение 190 часов, затем 288°C (550°F) 216 часов, затем 315°C (600°F) 360

часов и затем 343°C (650°F) в течение 120 часов при общей продолжительности пробега 1173 часов.

Суммарный продукт выводят из реактора и выделяют, как описано в Примере 5.

5 Неочищенный продукт имеет показатели среднего СКЧ 0,42 и среднего удельного веса API 12,5 в ходе переработки. Неочищенный продукт содержит, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,0023 грамма серы, 0,0034 грамма кислорода, 0,441 грамма ВГО и 0,378 грамма остатка. Дополнительные свойства неочищенного продукта приведены в таблице 2 на фиг.10.

10 В этом примере продемонстрировано, что при контактировании неочищенного сырья с катализаторами, имеющими распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне между 90 и 180 Å, получают неочищенный продукт, который имеет пониженное СКЧ, пониженное содержание Ni/V/Fe и пониженное содержание кислорода, по сравнению с показателями для неочищенного сырья, в то время как содержание остатка и содержание ВГО для неочищенного продукта составляет 99% и 100% от соответствующих показателей для неочищенного сырья.

Пример 7. Контакт неочищенного сырья с двумя катализаторами.

20 Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), катализаторы, способ выделения суммарного продукта и метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализатора были аналогичны описанным в Примере 6.

Наверх реактора подают неочищенное сырье (сырая нефть ВС-10), имеющее характеристики, указанные в таблице 3, фиг.11. Неочищенное сырье проходит через 25 зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет $80 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (500 куб. фут/баррель), ОСПЖ 2 ч^{-1} и давление 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм). Две зоны контактирования постепенно нагревают до 343°C (650°F). 30 Общая продолжительность пробега составляет 1007 часов.

Неочищенный продукт имеет показатели среднего СКЧ 0,16 и среднего удельного веса API 16,2 в ходе переработки. Неочищенный продукт содержит 1,9 ч./млн по массе кальция, 6 ч./млн по массе натрия, 0,6 ч./млн по массе цинка и 3 ч./млн по массе калия. 35 Неочищенный продукт содержит, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,0033 грамма серы, 0,002 грамма кислорода, 0,376 грамма ВГО и 0,401 грамма остатка. Дополнительные свойства неочищенного продукта приведены в таблице 3 на фиг.11.

В этом примере продемонстрировано, что при контактировании неочищенного 40 сырья с выбранными катализаторами, имеющими распределение пор по размерам в диапазоне 90-180 Å, получают неочищенный продукт, который имеет пониженное СКЧ, пониженное суммарное содержание кальция, натрия, цинка и содержание калия, в то время как содержание серы, содержание ВГО и содержание остатка для неочищенного продукта составляет 76%, 94% и 103% от соответствующих показателей 45 для неочищенного сырья.

Примеры 8-11. Контакт неочищенного сырья с четырьмя каталитическими системами при различных условиях контактирования.

50 Каждое устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способы выделения суммарного продукта и методы анализа неочищенного продукта сульфидирования катализатора были аналогичны описанным в Примере 5. Катализаторы сульфидируют с использованием способа, описанного в патенте США №6,290,841 (выдан Gabrielson и др.). Все катализаторы смешивают с

карбидом кремния в объемном соотношении 2 части карбида кремния на 1 часть катализатора, если не указано другое. Поток неочищенного сырья внутри реактора направлен сверху реактора вниз. Карбид кремния, расположенный внизу реактора, играет роль нижнего носителя. Каждый реактор имеет нижнюю зону контактирования и верхнюю зону контактирования. После размещения смеси катализатора и карбида кремния в зоне контактирования каждого реактора сверху верхней зоны контактирования расположен карбид кремния с целью заполнения пустого пространства и обеспечения зоны подогрева в каждом реакторе. Каждый реактор помещают в печь Линдберга, в которой имеется четыре зоны нагрева, соответствующие зоне подогрева, двум зонам контактирования и нижнему носителю.

В Примере 8 смесь непрокаленного молибден/никелевого катализатора с карбидом кремния (48 см^3) расположена в нижней зоне контактирования. Этот катализатор содержит на 1 грамм катализатора, 0,146 грамма молибдена, 0,047 грамма никеля и 0,021 грамма фосфора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель.

В смеси молибденового катализатора с карбидом кремния (12 см^3) катализатор, имеющий распределение пор по размерам со средним диаметром пор $180 \text{ \AA}$, расположен в верхней зоне контактирования. Молибденовый катализатор имеет суммарное содержание 0,04 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится на носитель, который включает, по меньшей мере, 0,50 грамм гамма-оксида алюминия на 1 грамм носителя.

В Примере 9 смесь непрокаленного молибден/кобальтового катализатора с карбидом кремния (48 см^3) расположена в обеих зонах контактирования. Этот непрокаленный молибден/кобальтовый катализатор содержит 0,143 грамма молибдена, 0,043 грамма кобальта, и 0,021 грамма фосфора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель. Смесь молибденового катализатора с карбидом кремния (12 см^3) расположена в верхней зоне контактирования. Молибденовый катализатор был таким же, как в верхней зоне контактирования Примера 8.

В Примере 10 молибденовый катализатор, такой как описан в верхней зоне контактирования Примера 8, смешивают с карбидом кремния и помещают в обеих зонах контактирования (60 см^3).

В Примере 11 смесь непрокаленного молибден/никелевого катализатора с карбидом кремния (48 см^3) расположена в нижней зоне контактирования. Непрокаленный молибден/никелевый катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,09 грамма молибдена, 0,025 грамма никеля и 0,01 грамма фосфора, причем остальное приходится на алюминийоксидный носитель.

Смесь молибденового катализатора с карбидом кремния (12 см^3) расположена в верхней зоне контактирования. Молибденовый катализатор был таким же, как в верхней зоне контактирования Примера 8.

Сырую нефть с платформы Mars (Мексиканский залив) фильтруют, затем нагревают в печи при температуре 93°C (200°F) в течение 12-24 часов, чтобы получить неочищенное сырье для примеров 8-11, имеющее характеристики, указанные в таблице 4, фиг.12. Неочищенное сырье подают наверх реактора в этих примерах. Неочищенное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Неочищенное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода.

Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (1000 куб. фут/баррель), и парциальное давление водорода в каждом устройстве составляет 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм). Объемная скорость подачи жидкости равна $2,0 \text{ ч}^{-1}$ в течение первых 200 часов контактирования, и затем ее снижают до $1,0 \text{ ч}^{-1}$ в течение остального времени контактирования. Температура во всех зонах контактирования составляет 343°C (650°F) в течение 500 часов контактирования. Спустя 500 часов температуру во всех зонах контактирования регулируют следующим образом:

температуру в зонах контактирования поднимают до 354°C (670°F), выдерживают при 354°C в течение 200 часов; повышают до 366°C (690°F), выдерживают при 366°C в течение 200 часов; повышают до 371°C (700°F), выдерживают при 371°C в течение 1000 часов; повышают до 385°C (725°C), выдерживают при 385°C в течение 200 часов; затем повышают до конечной температуры 399°C (750°C) и выдерживают при 399°C в течение 200 часов, причем суммарное время контактирования составляет 2300 часов.

Неочищенные продукты периодически анализируют, чтобы определить СКЧ, потребление водорода неочищенным сырьем, величину Р-фактора, содержание ВГО, содержание остатка и содержание кислорода. Приведенные в таблице 4 на фиг.12 результаты являются усредненными значениями характеристик неочищенных продуктов, полученных в примерах 8-11.

На фиг.13 представлена графическая зависимость Р-фактора неочищенного продукта от продолжительности пробега для каждой из каталитических систем из Примеров 8-11. Неочищенное сырье имеет Р-фактор, по меньшей мере, 1,5. Кривые 150, 152, 154 и 156 соответствуют значениям Р-фактора неочищенного продукта, полученного при контактировании неочищенного сырья с четырьмя каталитическими системами Примеров 8-11 соответственно. В течение 2300 часов Р-фактор неочищенного продукта остается, по меньшей мере, равным 1,5, для каталитических систем из Примеров 8-10. В Примере 11 Р-фактор был выше 1,5 в течение большей части пробега. В конце опыта (2300 часов) в примере 11 Р-фактор равен 1,4. Из значения Р-фактора неочищенного продукта для каждого испытания можно предположить, что неочищенное сырье в каждом испытании остается относительно стабильным в ходе контактирования (например, неочищенное сырье не разделяется на фазы). Как показано на фиг.13, Р-фактор неочищенного продукта остается относительно постоянным в течение значительного периода каждого испытания, за исключением Примера 10, в котором Р-фактор увеличивается.

На фиг.14 представлена графическая зависимость суммарного поглощения водорода неочищенным сырьем от продолжительности пробега для четырех каталитических систем, в присутствии газообразного водорода. Кривые 158, 160, 162, 164 соответствуют суммарному потреблению водорода, наблюдаемому при контактировании неочищенного сырья с каждой из каталитических систем Примеров 8-11, соответственно. Суммарное потребление водорода неочищенным сырьем в течение продолжительности пробега в 2300 часов находится в диапазоне между 7 и $48 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ ($43,8$ - 300 куб. фут/баррель). Как показано на фиг.14, суммарное потребление водорода неочищенным сырьем является относительно постоянным в течение каждого испытания.

На фиг.15 приведена графическая зависимость содержания остатка, выраженного в массовых процентах, в неочищенном продукте от продолжительности пробега для каждой из каталитических систем в Примерах 8-11. В каждом из четырех испытаний неочищенный продукт имеет содержание остатка 88-90% от содержания остатка в

неочищенном сырье. Кривые 166, 168, 170, 172 соответствуют содержанию остатка неочищенного продукта, полученному при контактировании неочищенного сырья с каждой из каталитических систем Примеров 8-11, соответственно. Как показано на фиг.15, содержание остатка неочищенного продукта остается относительно

постоянным в течение значительной части каждого испытания. На фиг.16 приведена графическая зависимость изменения удельного веса по API для неочищенного продукта от продолжительности пробега для каждой из каталитических систем из Примеров 8-11. Кривые 174, 176, 178, 180 соответствуют удельному весу API неочищенного продукта, полученному при контактировании неочищенного сырья с каталитическими системами Примеров 8-11, соответственно. В каждом из четырех испытаний неочищенный продукт имеет вязкость в диапазоне от 58,3 до 72,7 сСт. Удельный вес API для каждого из неочищенных продуктов повышается на 1,5-4,1 градуса. Повышенный удельный вес API соответствует удельному весу API для неочищенного продукта в диапазоне от 21,7 до 22,95 (от 0,9236 до 0,9162). Удельный вес API в этом диапазоне составляет 110-117% от удельного веса API для неочищенного сырья.

На фиг.17 приведена графическая зависимость содержания кислорода, выраженного в массовых процентах, в неочищенных продуктах от продолжительности пробега для каждой из каталитических систем из Примеров 8-11. Кривые 182, 184, 186, 188 соответствуют содержанию кислорода в неочищенном продукте, полученном при контактировании неочищенного сырья с каталитическими системами Примеров 8-11, соответственно. Каждый неочищенный продукт имеет содержание кислорода не более 16% от неочищенного сырья. Каждый неочищенный продукт имеет содержание кислорода в диапазоне от 0,0014 до 0,0015 грамма на 1 грамм неочищенного продукта в течение каждого испытания. Как показано на фиг.17, содержание кислорода неочищенного продукта остается относительно постоянным спустя 200 часов контактирования. Относительно постоянное содержание кислорода в неочищенном продукте демонстрирует, что выбранные органические кислородсодержащие соединения восстанавливаются в ходе контактирования. Поскольку в этих примерах СКЧ также снижается, можно предположить, что, по меньшей мере, часть карбоксильных органических кислородсодержащих соединений селективно восстанавливаются в некарбоксильные органические кислородсодержащие соединения.

В Примере 11, в условиях процесса: температура 371°C (700°F), давление 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм), и отношение водорода к неочищенному сырью равно 160 нм³/м³ (1000 куб. фут/баррель), уменьшение содержания ОМУ в неочищенном сырье составляет 17,5 масс.%, в расчете на массу неочищенного сырья. При температуре 399°C (750°F), и том же самом давлении и отношении водорода к неочищенному сырью, уменьшение содержания ОМУ в неочищенном сырье составляет 25,4 масс.%, в расчете на массу неочищенного сырья.

В Примере 9, в условиях процесса: температура 371°C (700°F), давление 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм), и отношение водорода к неочищенному сырью равно 160 нм³/м³ (1000 куб. фут/баррель), уменьшение содержания ОМУ в неочищенном сырье составляет 17,5 масс.%, в расчете на массу неочищенного сырья. При температуре 399°C (750°F) и том же самом давлении и отношении водорода к неочищенному сырью уменьшение содержания ОМУ в неочищенном сырье составляет 19 масс.%, в расчете на массу неочищенного сырья.

Это повышенное снижение содержания ОМУ в неочищенном сырье демонстрирует,

что непрокаленный катализатор с металлами из 6-й и 10-й групп способствует уменьшению содержания ОМУ при более высоких температурах, чем непрокаленный катализатор с металлами из 6-й и 9-й групп.

Эти примеры демонстрируют, что при контакте неочищенного сырья с относительно высоким СКЧ (СКЧ 0,8) с одним или несколькими катализаторами образуется неочищенный продукт, при сохранении стабильности смеси неочищенное сырье/суммарный продукт и при относительно небольшом суммарном потреблении водорода. Выбранные характеристики неочищенного продукта не более чем на 70% соответствуют таким же свойствам неочищенного сырья, в то время как выбранные характеристики неочищенного продукта находятся в диапазоне 20-30% от таких же свойств неочищенного сырья.

Конкретно, как показано в Таблице 4, каждый неочищенный продукт получают при суммарном потреблении водорода неочищенным сырьем не более $44 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (275 куб. фут/баррель). Такие продукты имеют среднее значение СКЧ не более 4% от неочищенного сырья, и среднее суммарное содержание Ni/V не более 61% от суммарного содержания Ni/V в неочищенном сырье, при сохранении значения Р-фактора для неочищенного сырья выше 3. Среднее содержание остатка для каждого неочищенного продукта составляет 88-90% от содержания остатка неочищенного сырья. Среднее содержание ВГО для каждого неочищенного продукта равно 115-117% от содержания ВГО в неочищенном сырье. Средний удельный вес API для каждого неочищенного продукта составляет 110-117% от удельного веса API неочищенного сырья, в то время как вязкость каждого неочищенного продукта составляет не более 45% от вязкости неочищенного сырья.

Примеры 12-14. Контакт неочищенного сырья с катализаторами, имеющими распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере, 180, с минимальным потреблением водорода.

В примерах 12-14 каждое устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), метод сульфидирования каждого катализатора, способ выделения суммарного продукта и метод анализа неочищенного продукта были аналогичны описанным в Примере 5. Каждый катализатор смешивают с равным по объему количеством карбида кремния. Поток неочищенного сырья внутри реактора направлен сверху реактора вниз. Карбид кремния, расположенный внизу реактора, играет роль нижнего носителя. Каждый реактор имеет одну зону контактирования. После размещения смеси катализатора и карбида кремния в зоне контактирования каждого реактора сверху верхней зоны контактирования расположен карбид кремния с целью заполнения пустого пространства и обеспечения зоны подогрева в каждом реакторе. Каждый реактор помещают в печь Линдберга, в которой имеется три зоны нагрева, соответствующие зоне подогрева, зоне контактирования и нижнему носителю. Неочищенное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода.

Смесь катализатора с карбидом кремния (40 см^3) расположена сверху карбида кремния, чтобы получить зону контактирования. В примере 12 катализатор представляет собой ванадиевый катализатор, полученный в Примере 2. В примере 13 катализатор представляет собой молибденовый катализатор, полученный в Примере 3. В примере 14 катализатор означает молибден/ванадиевый катализатор, полученный в Примере 4.

Условия контактирования в примерах 12-14 были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор,

составляет $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (500 куб. фут/баррель), ОСПЖ 1 ч^{-1} и давление 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм). Зону контактирования постепенно нагревают до 343°C (650°F) в течение некоторого времени и выдерживают при 343°C в течение 120 часов; общая продолжительность пробега составляет 360 часов.

Суммарный продукт выходит из зоны контактирования и выделяется, как описано в Примере 5. Общее потребление водорода в ходе контактирования определяют для каждой каталитической системы. В Примере 12 общее потребление водорода составляет $-10,7 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (-65 куб. фут/баррель), и неочищенный продукт имеет СКЧ 6,75.

В примере 13 общее потребление водорода находится в диапазоне от 2,2 до 3,0 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ (13,9-18,7 куб. фут/баррель), и неочищенный продукт имеет СКЧ в диапазоне от 0,3 до 0,5. В примере 14, в ходе контактирования неочищенного сырья с молибден/ванадиевым катализатором, суммарное потребление водорода находится в диапазоне от $-0,05 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ до $0,6 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (от -0,36 куб. фут/баррель до 4,0 куб. фут/баррель), и неочищенный продукт имеет СКЧ в диапазоне от 0,2 до 0,5.

По данным потребления водорода в ходе контактирования можно оценить, что водород генерируется в количестве $10,7 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (65 куб. фут/баррель) при контакте неочищенного сырья с ванадиевым катализатором. Образование водорода в ходе контактирования обеспечивает меньшее потребление водорода в процессе по сравнению с количеством водорода, используемым в традиционных процессах улучшения характеристик невыгодного сырья. Меньшее потребление водорода в ходе контактирования приведет к снижению затрат на переработку сырой нефти.

Кроме того, при контакте неочищенного сырья с молибден/ванадиевым катализатором образуется неочищенный продукт, имеющий СКЧ меньше, чем СКЧ неочищенного продукта, полученного с катализатором, содержащим только молибден.

Примеры 15-18. Контакт неочищенного сырья с ванадиевым катализатором и дополнительным катализатором.

Каждое устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), метод сульфидирования каждого катализатора, способ выделения суммарного продукта и метод анализа суммарного продукта были аналогичны описанным в Примере 5. Все катализаторы смешивают с карбидом кремния в объемном соотношении 2 части карбида кремния на 1 часть катализатора, если не указано другое. Поток неочищенного сырья внутри реактора направлен сверху реактора вниз. Карбид кремния, расположенный внизу реактора, играет роль нижнего носителя. Каждый реактор имеет нижнюю зону контактирования и верхнюю зону контактирования. После размещения смеси катализатора и карбида кремния в зоне контактирования каждого реактора сверху верхней зоны контактирования расположен карбид кремния с целью заполнения пустого пространства и обеспечения зоны подогрева в каждом реакторе. Каждый реактор помещают в печь Линдберга, в которой имеется четыре зоны нагрева, соответствующие зоне подогрева, двум зонам контактирования и нижнему носителю.

В каждом примере получают ванадиевый катализатор, как описано в Примере 2, и используют с дополнительным катализатором.

В Примере 15 смесь дополнительного катализатора с карбидом кремния (45 см^3) расположена в нижней зоне контактирования, причем дополнительный катализатор представляет собой молибденовый катализатор, полученный методом, описанным в

Примере 3. Смесь ванадиевого катализатора с карбидом кремния (15 см^3) расположена в верхней зоне контактирования.

В Примере 16 смесь дополнительного катализатора с карбидом кремния (30 см^3) расположена в нижней зоне контактирования, причем дополнительный катализатор представляет собой молибденовый катализатор, полученный методом, описанным в Примере 3. Смесь ванадиевого катализатора с карбидом кремния (30 см^3) расположена в верхней зоне контактирования.

В Примере 17 смесь дополнительного катализатора с карбидом кремния (30 см^3) расположена в нижней зоне контактирования, причем дополнительный катализатор представляет собой молибден/ванадиевый катализатор, полученный в Примере 4. Смесь ванадиевого катализатора с карбидом кремния (30 см^3) расположена в верхней зоне контактирования.

В Примере 18 в каждой зоне контактирования расположены шарики (30 см^3) из стекла Pyrex® (Glass Works Corporation, New York, USA).

В Примере 15-18 наверх реактора подают сырую нефть из бразильского бассейна Santos, имеющую свойства, указанные в таблице 5, фиг.18. Неочищенное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Неочищенное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ ($1000 \text{ куб. фут/баррель}$) в течение первых 86 часов и $80 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ ($500 \text{ куб. фут/баррель}$) в остальной период испытания, ОСПЖ равна 1 ч^{-1} , и давление равно $6,9 \text{ МПа}$ ($1014,7 \text{ фунт/кв. дюйм}$). Зоны контактирования постепенно нагревают до 343°C (650°F) в течение некоторого времени и выдерживают при 343°C в течение общей продолжительности пробега, составляющей 1400 часов.

Эти примеры демонстрируют, что при контакте неочищенного сырья с катализатором, содержащим металл из группы 5, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор $350 \text{ \AA}$ в сочетании с дополнительным катализатором, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 250 до $300 \text{ \AA}$, в присутствии источника водорода, получается неочищенный продукт, свойства которого изменились, по сравнению с такими же свойствами неочищенного сырья, в то время как другие характеристики неочищенного продукта изменились лишь в небольшой степени, по сравнению с такими же характеристиками неочищенного сырья. Кроме того, в ходе переработки, наблюдается относительно небольшое потребление водорода неочищенным сырьем.

Конкретно, как показано в Таблице 5, фиг.18, неочищенный продукт имеет СКЧ не более 15% от СКЧ неочищенного сырья в примерах 15-17. Каждый неочищенный продукт, полученный в Примерах 15-17, имел суммарное содержание Ni/V/Fe не более 44%, содержание кислорода не более 50%, и вязкость не более 75% по сравнению с такими же характеристиками неочищенного сырья. Кроме того, каждый неочищенный продукт, полученный в Примерах 15-17, имеет удельный вес API 100 - 103% от удельного веса API неочищенного сырья.

Напротив, неочищенный продукт, полученный в некаталитических условиях (Пример 18), имеет повышенную вязкость и пониженный удельный вес API, по сравнению с вязкостью и удельным весом API неочищенного сырья. По данным повышенной вязкости и уменьшению показателя удельного веса API можно

предположить, что начинается коксование и/или полимеризация неочищенного сырья.

Пример 19. Контакт неочищенного сырья при различных скоростях ОСПЖ.

Устройство контактирования и катализаторы были такими же, что описаны в

Примере 6. Характеристики неочищенного сырья приведены в Таблице 6 на фиг.19.

Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (1000 куб. фут/баррель), давление равно 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм) и температура в зоне контактирования составляет 371°C (700°F) в течение всего времени испытания. В

Примере 19 в ходе контактирования скорость ОСПЖ повышают во времени от 1 ч^{-1} до 12 ч^{-1} , выдерживают при 12 ч^{-1} в течение 48 часов, и затем ОСПЖ повышают до $20,7 \text{ ч}^{-1}$ и выдерживают при $20,7 \text{ ч}^{-1}$ в течение 96 часов.

В Примере 19 неочищенный продукт анализируют, чтобы определить СКЧ, вязкость, плотность, содержание ВГО, содержание остатка, содержание гетероатомов и содержание металлов в солях металлов и органических кислот в течение тех периодов, когда ОСПЖ составляла 12 ч^{-1} и $20,7 \text{ ч}^{-1}$. Средние значения характеристик для неочищенного продукта приведены в Таблице 6, фиг.19.

Как показано в Таблице 6, фиг.19, неочищенный продукт в примере 19 имеет пониженное СКЧ и пониженную вязкость по сравнению с СКЧ и вязкостью неочищенного сырья, в то время как удельный вес API неочищенного продукта составляет 104-110% от удельного веса API неочищенного сырья. Массовое отношение содержания ОМУ к содержанию C_5 асфальтенов составляет, по меньшей мере, 1,5.

Сумма содержания ОМУ и содержания C_5 асфальтенов снижается по сравнению с суммой содержания ОМУ и содержания C_5 асфальтенов в неочищенном сырье. По данным массового отношения содержания ОМУ к содержанию C_5 асфальтенов и пониженной суммы содержания ОМУ и C_5 асфальтенов можно предположить, что скорее уменьшается содержание асфальтенов, но не компонентов, которые имеют тенденцию к образованию кокса. Кроме того, неочищенный продукт имеет суммарное содержание калия, натрия, цинка и кальция не более 60% от суммарного содержания этих же металлов в неочищенном сырье. Содержание серы в неочищенном продукте составляет 80-90% от содержания серы в неочищенном сырье. Примеры 6 и 19

демонстрируют, что при контактировании можно регулировать условия, таким образом, чтобы скорость ОСПЖ в зоне контактирования была больше 10 ч^{-1} , по сравнению со способом, в котором ОСПЖ имеет значение 1 ч^{-1} , чтобы получить неочищенный продукт с аналогичными характеристиками. Способность селективного изменения характеристик неочищенного сырья при объемной скорости подачи жидкости больше 10 ч^{-1} обеспечивает проведение процесса контактирования в реакторах меньшего размера, по сравнению с реакторами, используемыми в промышленности. Уменьшение размера реактора может обеспечивать проведение обработки невыгодного сырья на месте добычи, где существуют пространственные ограничения (например, места добычи в открытом море).

Пример 20. Контакт неочищенного сырья при различных температурах контактирования.

Устройства контактирования и катализаторы аналогичны описанным в Примере 6.

Неочищенное сырье, имеющее характеристики, указанные в таблице 7, на фиг.20, подают наверх реактора, где оно контактирует с двумя катализаторами в двух зонах контактирования в присутствии водорода, чтобы получить неочищенный продукт. Эти две зоны контактирования эксплуатируются при различных температурах.

Условия контакта в верхней зоне контактирования являются следующими: ОСПЖ равна 1 ч^{-1} ; температура верхней зоны контактирования составляет 260°C (500°F); отношение водорода к неочищенному сырью равно $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (1000 куб. фут/баррель); и давление составляет 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм).

Условия контакта в нижней зоне контактирования являются следующими: ОСПЖ равна 1 ч^{-1} ; температура в нижней зоне контактирования равна 315°C (600°F); отношение водорода к неочищенному сырью равно $160 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (1000 куб. фут/баррель); и давление составляет 6,9 МПа (1014,7 фунт/кв. дюйм).

Суммарный продукт выходит из нижней зоны контактирования и направляется в газожидкостной фазовый сепаратор. В этом газожидкостном фазовом сепараторе суммарный продукт разделяется на неочищенный продукт и газ. Неочищенный продукт периодически анализируют, чтобы определить СКЧ и содержание C_5 асфальтенов.

Средние значения характеристик неочищенного продукта, полученного в ходе опыта, приведены в Таблице 7, фиг.20. Неочищенное сырье имеет СКЧ 9,3 и содержание C_5 асфальтенов, равное 0,055 грамма C_5 асфальтенов на 1 грамм неочищенного сырья. Неочищенный продукт имеет среднее значение СКЧ 0,7 и среднее содержание C_5 асфальтенов 0,039 грамма C_5 асфальтенов на 1 грамм неочищенного продукта. Содержание C_5 асфальтенов в неочищенном продукте составляет не более 71% от содержания C_5 асфальтенов в неочищенном продукте.

Суммарное содержание калия и натрия в неочищенном продукте составляет не более 53% от суммарного содержания тех же металлов в неочищенном сырье. Значение СКЧ неочищенного продукта составляет не более 10% от СКЧ для неочищенного сырья. В ходе контактирования поддерживается значение Р-фактора 1,5 или выше.

Как показано в Примерах 6 и 20, где температура в первой зоне (в данном случае, верхней) контактирования на 50°C ниже, чем температура контактирования во второй (в данном случае, нижней) зоне, имеется тенденция усиленного снижения содержания C_5 асфальтенов в неочищенном продукте по сравнению с содержанием C_5 асфальтенов в неочищенном сырье. Кроме того, уменьшение содержания металлов в солях металлов и органических кислот усиливается с использованием регулируемой разности температур. Например, усиливается уменьшение суммарного содержания калия и натрия в неочищенном продукте из Примера 20, по сравнению с уменьшением суммарного содержания калия и натрия в неочищенном продукте из Примера 6, при относительно постоянной стабильности смеси неочищенного сырья с суммарным продуктом в каждом примере, что регистрируется по значению Р-фактора.

Использование пониженной температуры в первой зоне контактирования обеспечивает удаление соединений с высокой молекулярной массой (например, C_5 асфальтенов и/или солей металлов и органических кислот), которые обладают склонностью к образованию полимеров и/или соединений, имеющих физические характеристики мягкости и/или липучести (например, смолы и/или гудроны). Удаление этих соединений при пониженной температуре позволяет удалять такие соединения до того, как они смогут закупорить и покрыть катализаторы, и, таким образом, увеличивается время жизни катализаторов, работающих при повышенной температуре, которые расположены после первой зоны контактирования.

Пример 21. Контакт неочищенного сырья, по меньшей мере, с одним катализатором, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор,

по меньшей мере, 180 Å, больше чем в течение 500 часов.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализатора были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибденовый катализатор (11,25 см³), полученный описанным в Примере 3 методом, смешивают с карбидом кремния (22,50 см³), чтобы получить смесь молибденовый катализатор/карбид кремния (37,75 см³), и размещают в нижней зоне контактирования. Ванадиевый катализатор (3,75 см³), полученный описанным в Примере 4 методом, смешивают с карбидом кремния (7,5 см³), чтобы получить смесь ванадиевый катализатор/карбид кремния (11,25 см³), и размещают в верхней зоне контактирования.

Неочищенное сырье (сырая нефть ВС-10), имеющее характеристики, указанные в таблице 8, фиг.21, подают наверх реактора. Неочищенное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к неочищенному сырью, подаваемому в реактор, составляет 160 нм³/м³ (1000 куб. фут/баррель), ОСПЖ равно 2 ч⁻¹ и давление составляет 3,4 МПа (500 фунт/кв. дюйм). Обе зоны контактирования постепенно нагревают до температуры 343°C (650°F).

После суммарной продолжительности пробега 1175 часов неочищенный продукт имеет СКЧ 0,44 и удельный вес API равен 15,9. Неочищенный продукт имеет 0,6 ч./млн, по массе кальция, 0,8 ч./млн по массе натрия, 0,9 ч./млн по массе цинка, 1,5 ч./млн по массе калия, 0,8 ч./млн по массе кремния. Неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,0043 грамма серы, 0,003 грамма кислорода, 0,407 грамма ВГО, и 0,371 грамма остатка. Дополнительные характеристики неочищенного продукта приведены в Таблице 8 на фиг.21.

После суммарной продолжительности пробега 5207 часов без замены катализатора неочищенный продукт имеет СКЧ 0,27 и удельный вес API, равный 15,7. Неочищенный продукт содержит 0,4 ч./млн по массе кальция, 1,1 ч./млн по массе натрия, 0,9 ч./млн по массе цинка и 1,7 ч./млн по массе калия. Неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,00396 грамма серы, 0,407 грамма ВГО и 0,38 грамма остатка. Дополнительные характеристики неочищенного продукта приведены в Таблице 8 на фиг.21.

В этом примере продемонстрировано, что при контактировании неочищенного сырья с выбранными катализаторами и, по меньшей мере, с одним катализатором, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор больше чем 180 Å, образуется неочищенный продукт, который имеет пониженное СКЧ, пониженное суммарное содержание кальция, натрия, цинка, калия и содержание кремния, в то время как содержание серы, содержание ВГО и содержание остатка в неочищенном продукте составляет 100%, 102% и 95,6% от соответствующих показателей для неочищенного сырья. Кроме того, этот пример демонстрирует, что спустя 500 часов работы без замены катализатора значение СКЧ неочищенного продукта составляет, по меньшей мере, 30% от СКЧ для неочищенного сырья. Кроме того, этот пример демонстрирует, что одно или несколько свойств неочищенного сырья можно изменить при меньшем давлении, повышенной производительности при повышенной температуре. В этом примере также продемонстрировано, что катализатор с металлом

из группы 6, в котором имеются полосы поглощения между 810 см^{-1} и 870 см^{-1} , что определяется с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, образует суммарный продукт, который включает неочищенный продукт с СКЧ, которое

составляет, по меньшей мере, 90% от значения СКЧ для неочищенного сырья.

Пример 22. Контакт неочищенного сырья и катализатора в реакторе непрерывного перемешивания (CSTR).

Молибденовый катализатор (25,5 грамма, 50 см^3), полученный, как в Примере 3, загружают в реактор CSTR. Неочищенное сырье (BS-4), имеющее характеристики, указанные в Таблице 9, фиг.22, дозируют со скоростью 24,1 г/ч, чтобы получить ОСПЖ $0,5\text{ ч}^{-1}$. В течение всего пробега поддерживают температуру 421°C (790°F), парциальное давление водорода 14 МПа (2000 фунт/кв. дюйм) и соотношение источника водорода к неочищенному сырью, равное $320\text{ нм}^3/\text{м}^3$ (2000 куб.

фут/баррель). Суммарный продукт выводят сверху реактора и разделяют на неочищенный продукт и технологические газы. В ходе пробега регистрируют количество осадка с целью определения, не заполнился ли реактор примесями и/или коксом. В ходе пробега количество осадка составляет, на 1 грамм неочищенного сырья, между 0,0001 грамма и 0,00013 грамма.

Характеристики неочищенного продукта после 286 часов работы приведены в Таблице 9, фиг.22. Неочищенный продукт имеет СКЧ 0,26 и удельный вес API равен 21,2. Неочищенный продукт имеет 2,2 ч./млн по массе кальция, 0,2 ч./млн по массе натрия, 6,4 ч./млн по массе цинка, 0,7 ч./млн по массе кремния, 0,2 ч./млн по массе калия, 2,9 ч./млн по массе никеля, 0,6 ч./млн по массе ванадия, и 2,3 ч./млн по массе железа. Неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,018 грамма серы, 0,386 дистиллята, 0,41 грамма ВГО, и 0,204 грамма остатка.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте неочищенного сырья с водородом в присутствии, по меньшей мере, одного молибденового катализатора, в котором имеются полосы поглощения в диапазоне от 810 см^{-1} до 870 см^{-1} , что определяется с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, получается суммарный продукт, который включает неочищенный продукт с содержанием остатка, по меньшей мере, 90% от содержания остатка в неочищенном сырье. Кроме того, в этом примере продемонстрировано, что при контакте неочищенного сырья с водородом в присутствии, по меньшей мере, одного молибденового катализатора, в котором имеются полосы поглощения в диапазоне от 810 см^{-1} до 870 см^{-1} , что определяется с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, получается суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, имеющий СКЧ, по меньшей мере, равный 90% от СКЧ неочищенного сырья.

Сравнительный пример 23. Контакт неочищенного сырья и катализатора в реакторе непрерывного перемешивания (CSTR).

Устройство реактора, способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализатора были аналогичны описанным в Примере 22. Катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор $192\text{ \AA}$ и содержит 0,04 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное, главным образом, приходится на гамма-алюминийоксидный носитель. Катализатор не обладает поглощением в диапазоне от $\Delta 810\text{ см}^{-1}$ до $\Delta 870\text{ см}^{-1}$, которое определяют с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Характеристики неочищенного продукта после 213

часов работы приведены в Таблице 9, фиг.22. Через 213 часов содержание осадка составляет 0,0019 грамма, на 1 грамм смеси неочищенное сырье/суммарный продукт. Спустя 765 часов содержание осадка повышается до 0,00329 грамма, на 1 грамм смеси неочищенное сырье/суммарный продукт. Увеличение содержания осадка по сравнению с содержанием осадка в смеси неочищенное сырье/суммарный продукт при контактировании неочищенного сырья с молибденовым катализатором Примера 22 показывает, что примеси и/или кокс образуются с повышенной скоростью.

Повышенная скорость образования осадка уменьшает время контактирования и/или срок службы катализатора, таким образом, катализатор Примера 22 имеет увеличенный срок службы по сравнению с катализатором Примера 23.

Пример 24. Получение катализатора с металлом (металлами) 6-10-й групп, имеющего по меньшей мере, 10 масс.% молибдена.

Носитель (200 грамм), который содержит 0,02 грамма алюмосиликата и 0,98 грамма оксида алюминия на 1 грамм носителя, пропитывают молибдено-никелевым раствором. Первый раствор получают путем смешивания 62,34 грамма $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и 17,49 грамма MoO_3 , 3 грамма моноэтаноламина, 12,22 грамма 30%-ного пероксида водорода, и 50,47 грамма деионизированной воды, чтобы получить суспензию. Эту суспензию нагревают до $63,8^\circ\text{C}$ (147°C), пока не растворятся твердые вещества.

Раствор охлаждают до комнатной температуры. Значение pH раствора составляет 5,34.

Второй раствор получают путем смешивания 31,93 грамма $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,63 грамма NiCO_3 и 30,56 грамма деионизированной воды с образованием суспензии.

Концентрированную фосфорную кислоту (39,57 грамма 85,9 масс.% H_3PO_4) добавляют с достаточной скоростью, чтобы контролировать образование пены. Раствор перемешивают, пока не растворятся твердые вещества. Раствор имеет pH 0,29.

Первый раствор и второй раствор объединяют и добавляют достаточно деионизированной воды, чтобы довести объем объединенного раствора до 218,75 мл, получая молибден/никелевый пропитывающий раствор. Полученный раствор имеет pH 2,02.

Носитель пропитывают молибден/никелевым раствором, выдерживают в течение нескольких часов при периодическом перемешивании, высушивают при 125°C в течение нескольких часов, и затем прокаливают при 482°C (900°F) в течение двух часов. Полученный катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,13 грамма Mo, 0,03 грамма Ni, 0,005 грамма фосфора, причем остальное приходится на носитель. Молибден/никелевый катализатор имеет средний диаметр пор $155 \text{ \AA}$, причем, по меньшей мере, 60% суммарного числа пор в распределении пор по размерам, имеют диаметр пор в диапазоне $28 \text{ \AA}$ от среднего диаметра пор, объем пор равен 0,84 мл/г и удельная поверхность равна $179 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 25. Контакт углеводородного сырья с двумя катализаторами под давлением не более 7 МПа.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализаторов были аналогичны описанным в Примере 6.

Катализатор, приготовленный в Примере 24 ($12,5 \text{ см}^3$), смешивают с карбидом кремния ($12,5 \text{ см}^3$), чтобы получить смесь молибденовый катализатор/карбид кремния, которую помещают в нижнюю зону контактирования.

Молибденовый катализатор (12,5 см³), содержащий 0,039 грамма молибдена, 0,01 грамма никеля и 0,0054 грамма фосфора, причем остальное приходится на оксид алюминия, и имеющий средний диаметр пор 108 Å и удельную поверхность 266 м²/г смешивают с карбидом кремния (12,5 см³), получая смесь молибденового катализатора с карбидом кремния, которую помещают в верхнюю зону контактирования.

После сульфидирования катализаторов температуру зоны контактирования повышают до 385°C. Нагретое углеводородное сырье (сырая нефть Pease River), имеющее характеристики, указанные в Таблице 10, фиг.23, подают наверх реактора. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет 328 нм³/м³ (2000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна 0,5 ч⁻¹. Обе зоны контактирования нагревают до 385°C под давлением 13,8 МПа (2000 фунт/кв. дюйм), и углеводородное сырье пропускают через зону контактирования в течение 600 часов. Затем устанавливают температуру и давление для двух зон контактирования и выдерживают в следующей последовательности: 400°C, 6,9 МПа (1000 фунт/кв. дюйм) в течение 1203 часов; 410°C, 3,8 МПа (500 фунт/кв. дюйм) в течение 1149 часов. Суммарное время контакта для двух катализаторов составляет 2952 часа.

Как показано на фиг.23, при контакте углеводородного сырья под давлением не более 7 МПа и температуре, по меньшей мере, 300°C, образуется неочищенный продукт, который имеет содержание молибдена 0,4 ч./млн по массе, содержание Ni/V/Fe 251 ч./млн по массе, содержание остатка 0,275 грамма на 1 грамм неочищенного продукта, содержание C₅/C₇ асфальтенов 15,4 масс.% и вязкость 74,4 сСт при 37,8°C. В ходе испытания при пониженной температуре Р-фактор сырья/промежуточного продукта составляет 1,2. Суммарное количество C₁-C₄ газа, образовавшегося в ходе контактирования, составляет не более 0,02 грамма на 1 грамм суммарного продукта.

Как показано в Таблице 10 на фиг.23, при контакте сырья в контролируемых условиях контактирования: давление не более 7 МПа и температура по меньшей мере 300°C, в продукте содержание молибдена составляет не более 90% от содержания молибдена в сырье, содержание Ni/V/Fe - между 80% и 120% от содержания Ni/V/Fe в сырье, содержание C₅/C₇ асфальтенов составляет не более 90% от содержания C₅/C₇ асфальтенов в сырье, содержание остатка составляет не более 90% от остатка в сырье, и вязкость составляет не более 90% от вязкости сырья. Как показано на фиг.23, неочищенный продукт имеет, по меньшей мере, 0,1 ч./млн по массе молибдена, по меньшей мере, 0,01 грамма углеводородов, имеющих распределение диапазона кипения между 38°C и 200°C на 1 грамм углеводородной композиции; и по меньшей мере, 0,1 грамма углеводородов, имеющих распределение диапазона кипения между 343°C и 650°C на 1 грамм углеводородной композиции. Кроме того, неочищенный продукт имеет, по меньшей мере, 0,001 грамм углеводородов с распределением диапазона кипения между 38°C и 200°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 204°C и 343°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,001 грамма углеводородов с распределением диапазона кипения между 343°C и 650°C при 0,101 МПа; по меньшей

мере, 0,001 грамма углеводов с температурой начала кипения, по меньшей мере, 650°C при 0,101 МПа; по меньшей мере, 0,000150 грамма Ni/V/Fe; и не более 0,01 грамма C₅ асфальтенов.

Кроме того, в этом примере продемонстрировано, что Р-фактор смеси углеводородного сырья и суммарного продукта остается выше 1,0, когда углеводородное сырье контактирует с катализаторами под давлением не более 7 МР, при температуре в диапазоне от 350°C до 450°C, и при ОСПЖ по меньшей мере 0,1 ч⁻¹.

В Примере 25 также продемонстрировано, что в технологических условиях давления не более 7 МПа и температуре не более 450°C вязкость неочищенного продукта составляет не более 50% от вязкости углеводородного сырья, в то время как потребление водорода составляет не более 80 нм³/м³.

Пример 26. Получение катализатора с металлом (металлами) 6-й группы, содержащего мелкие частицы минеральных оксидов.

Катализатор получают следующим образом. Смешивают MoO₃ (99,44 грамм) с широкопористым оксидом алюминия (737,85 грамма), и измельченными и просеянными мелкими частицами оксида алюминия, имеющими размер между 5 и 10 микрометров (1050,91 грамма), на дробильных вальцах. При обработке на дробильных вальцах к смеси добавляют 43,04 грамма 69,7 масс.% азотной кислоты, 4207,62 грамма деионизированной воды, и образовавшуюся смесь диспергируют в течение 5 минут. К смеси на дробильных вальцах добавляют 30 грамм Superfloc® 16 (фирма Cytec Industries, West Paterson, New Jersey, USA), и смесь диспергируют суммарно в течение 25 минут. Образовавшаяся смесь имеет pH 6,0 и потери при прокаливании 0,6232 грамма на 1 грамм смеси. Диспергированную смесь подвергают экструзии с использованием трехлепестковой (1,3 мм) матричной плиты, чтобы получить частицы 1,3 трехлепесткового экструдата. Эти частицы экструдата высушивают при 125°C в течение нескольких часов и затем прокаливают при 676°C (1250°F) в течение двух часов. Катализатор содержит 0,02 грамма молибдена, причем остальное приходится на минеральный оксид и носитель. Катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор 117 Å, причем 66,7% от общего числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 33 Å от среднего диаметра пор и суммарный объем пор 0,924 мл/г.

Распределение пор по размерам при значении угла тета, равном 140° (в виде процентов от общего числа пор), является следующим: менее 70 Å 0,91%; 70-100 Å 20,49%; 100-130 Å 37,09%; 130-150 Å 4,51%; 150-180 Å 2,9%; 180-200 Å 1,06%; 200-1000 Å 0,85%, 1000-5000 Å 5,79% и более 5000 Å 22,04%.

В этом примере продемонстрирован катализатор, который включает носитель, минеральные оксиды, и один или несколько металлов из 6-й группы Периодической таблицы элементов и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из 6-й группы Периодической таблицы элементов. Катализатор имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор, по меньшей мере 80 Å, и катализатор может быть получен путем смешивания: мелких частиц минерального оксида; одного или нескольких металлов из 6-й группы Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов; и носителя.

Пример 27. Контакт углеводородного сырья с катализатором, содержащим мелкие частицы минеральных оксидов металлов (металла) 6-й группы.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного

продукта и метод сульфидирования катализаторов были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибденовый катализатор, описанный в Примере 26, смешивают с карбидом кремния (общий объем 30 см³) и помещают в нижнюю зону контактирования. Молибденовый катализатор, описанный в Примере 26, смешивают с карбидом кремния (общий объем 30 см³) и помещают в верхнюю зону контактирования.

После сульфидирования катализаторов температуру зоны контактирования повышают до 400°C. Подают углеводородное сырье (нефть Peace River), имеющее характеристики, указанные в Таблице 10, фиг.23. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет 318 нм³/м³ (2000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна 0,5 ч⁻¹. Обе зоны контактирования нагревают до 400°C под давлением 3,8 МПа (500 фунт/кв.дюйм) в течение 671 ч, когда углеводородное сырье пропускают через реактор.

Как показано в Таблице 10, фиг.23, неочищенный продукт имеет вязкость 53,1 при 37,8°C, содержание остатка 0,202 грамма, на 1 грамм катализатора, содержание Ni/V/Fe 164 ч./млн, по массе и содержание молибдена 0,5 ч./млн, по массе.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, имеющим металл 6-й группы, который может быть получен путем смешивания мелких частиц минерального оксида, одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, и носителя, получается неочищенный продукт, имеющий содержание остатка не более 90% от углеводородного остатка в сырье. Кроме того, в этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, имеющим металл 6-й группы, который может быть получен путем смешивания мелких частиц минерального оксида, одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов и/или одного или нескольких соединений одного или нескольких металлов из группы 6 Периодической таблицы элементов, и носителя, получается неочищенный продукт, имеющий значение вязкости не более 50% от вязкости углеводородного сырья при 37,8°C.

Пример 28. Контакт углеводородного сырья с одним катализатором.

В отдельном эксперименте углеводородное сырье контактирует с катализатором, который получен в Примере 24, в таких же условиях, как описано в Примере 25, и в отсутствие верхнего катализатора, описанного в Примере 25. Приблизительно спустя 45 часов после пропускания углеводородного сырья через реактор слой катализатора закупоривается. Этот пример демонстрирует, что верхний катализатор, используемый в Примере 25, удаляет, по меньшей мере, часть соединений (например, соединения молибдена), которые дают вклад в закупоривание катализатора.

Пример 29. Контакт углеводородного сырья с катализатором, содержащим металл (металлы) 6-й группы.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализаторов были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибденовый катализатор (27,5 см³), который получен в Примере 24, смешивают

с карбидом кремния (3 см^3), получая смесь молибденового катализатора с карбидом кремния, и помещают в нижнюю зону контактирования.

Молибден/ванадиевый катализатор (3 см^3), который получен описанным в

Примере 4 методом, смешивают с карбидом кремния (3 см^3), получая смесь молибден/ванадиевого катализатора с карбидом кремния ($37,75 \text{ см}^3$), и помещают в верхнюю зону контактирования.

После сульфидирования катализаторов температуру зоны контактирования повышают до 385°C . Углеводородное сырье (ВС-10), имеющее характеристики, указанные в Таблице 11, фиг.24, подают наверх реактора. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет $328 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (2000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Обе зоны контактирования нагревают до 390°C под давлением $15,9 \text{ МПа}$ (2000 фунт/кв. дюйм), и углеводородное сырье пропускают через зону контактирования в течение 4703 часов. В ходе контактирования Р-фактор смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом остается выше 1,0.

Как показано на фиг.24, неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,0665 грамма основного азота, 0,241 грамма остатка, 0,063 грамма суммарного содержания C_5/C_7 асфальтенов, содержание ОМУ 0,037 грамма и вязкость 45 сСт при $37,8^\circ\text{C}$.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, имеющим распределение пор по размерам со средним диаметром пор между $50 \text{ \AA}$ и $180 \text{ \AA}$, получается неочищенный продукт, имеющий содержание основного азота не более 90% от содержания основного азота в углеводородном сырье. Кроме того, в этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, имеющим металл (металлы) из групп 6 и 9, получается неочищенный продукт, имеющий содержание ОМУ не более 90% от содержания ОМУ в углеводородном сырье.

Пример 30. Получение катализатора.

Катализатор получают следующим образом. Никельсодержащий раствор получают путем смешивания 286,95 грамм $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 99,21 грамм деионизированной воды с образованием суспензии. Эту суспензию нагревают до просветления.

Носитель (3208,56 грамм), содержащий 0,02 грамма алюмосиликата и 0,98 грамма оксида алюминия на 1 грамм носителя, смешивают с никельсодержащим раствором, отработанным Ni-Mo-P катализатором (652,39 грамм), и MoO_3 (268,85 грамм) на дробильных вальцах. В ходе диспергирования к смеси добавляют HNO_3 (128,94 грамм 69,9 масс.%) и деионизированную воду (2948,29 грамм), и смесь диспергируют в течение 40 минут. К смеси добавляют Superfloc® 16 (30 грамма), и смесь диспергируют в течение 5 минут. Полученная смесь имеет pH 4,18 и потери при прокаливании 0,557 грамма на 1 грамм смеси.

Диспергированную смесь подвергают экструзии, используя 1,3 мм трехлепестковую матрицу, получая частицы 1,3 трехлепесткового экструдата. Частицы экструдата высушивают при 100°C в течение нескольких часов и затем прокаливают при $676,6^\circ\text{C}$ (1250°F) в течение двух часов. Полученный катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,079 грамма Mo, и 0,022 грамма Ni, причем остальное приходится на

отработанный катализатор и носитель. Этот молибден/никелевый катализатор имеет средний диаметр пор 96 Å, причем, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 39 Å от среднего диаметра пор; объем пор составляет 0,596 мл/г и удельная поверхность составляет 256 м²/г.

Пример 31. Контакт углеводородного сырья с катализатором.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализаторов были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибденовый катализатор (27 см³), который описан в Примере 30, смешивают с карбидом кремния (3 см³) и помещают в нижнюю зону контактирования.

Молибден/ванадиевый катализатор (3 см³), который получен описанным в Примере 4 методом, смешивают с карбидом кремния (3 см³), получая смесь молибден/ванадиевого катализатора с карбидом кремния (37,75 см³), и помещают в верхнюю зону контактирования.

После сульфидирования катализаторов температуру зоны контактирования повышают до 385°C. Углеводородное сырье (ВС-10), имеющее характеристики, указанные в Таблице 11, фиг.24, подают наверх реактора. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет 328 нм³/м³ (2000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна 0,5 ч⁻¹. Обе зоны контактирования нагревают до 390°C под давлением 15,9 МПа (2300 фунт/кв. дюйм), и углеводородное сырье пропускают через зону контактирования в течение 4703 часов. В ходе контактирования Р-фактор смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом остается выше 1,0.

Как показано на фиг.24, неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,255 грамма остатка и вязкость 48,7 сСт при 37,8°C.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, полученным путем смешивания отработанного катализатора, металлов 6-10-й групп, и носителя, образуется неочищенный продукт, имеющий содержание остатка не более 90% от остатка в углеводородном сырье.

Пример 32. Получение катализатора, содержащего металл (металлы) 6-й и 10-й групп.

Катализатор получают следующим образом. Никельсодержащий раствор получают путем смешивания 377,7 грамм Ni(NO₃)₂ и 137,7 грамма деионизированной воды с образованием суспензии. Эту суспензию нагревают до просветления и добавляют достаточное количество деионизированной воды, доводя суммарную массу никельсодержащего раствора до 3807 грамма. Смешивают MoO₃ (417,57 грамм) с 4047,49 грамм носителя, содержащего 0,02 грамма. Никельсодержащий раствор получают путем сочетания 286,95 грамм Ni(NO₃)₂·6 H₂O и 99,21 грамм деионизированной воды с образованием суспензии. Эту суспензию нагревают до просветления. В никельсодержащий раствор вводят носитель (3208,56 грамм), который содержит 0,02 грамма алюмосиликата и 0,98 грамма оксида алюминия на 1 грамм носителя, и MoO₃ (417,57 грамма) на дробильных вальцах. В ходе диспергирования к

смеси добавляют 4191,71 г деионизированной воды, и смесь диспергируют в течение 45 минут. Полученная смесь имеет рН 4,75 и потери при прокаливании 0,596 грамма на 1 грамм смеси.

Диспергированную смесь подвергают экструзии, используя 1,3 мм трехлепестковую матрицу, получая частицы 1,3 трехлепесткового экструдата. Частицы экструдата высушивают при 100°C в течение нескольких часов и затем прокаливают при 537,7°C (1000°F) в течение двух часов. Полученный катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,079 грамма Мо и 0,022 грамма Ni, причем остальное приходится на носитель. Этот молибден/никелевый катализатор имеет средний диаметр пор 67 Å, причем, по меньшей мере, 60% от суммарного числа пор в распределении пор по размерам имеют диаметр пор в диапазоне 25 Å от среднего диаметра пор; объем пор составляет 0,695 мл/г и удельная поверхность равна 268 м²/г.

Пример 33. Контакт углеводородного сырья с катализатором, содержащим металл (металлы) 6-й и 10-й группы.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта, метод анализа неочищенного продукта и метод сульфидирования катализаторов были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибден/никелевый катализатор (27 см³), который описан в Примере 32, смешивают с карбидом кремния (3 см³) и помещают в нижнюю зону контактирования.

Молибден/ванадиевый катализатор (3 см³), который получен описанным в Примере 4 методом, смешивают с карбидом кремния (3 см³), получая смесь молибден/ванадиевого катализатора с карбидом кремния (37,75 см³), и помещают в верхнюю зону контактирования.

После сульфидирования катализаторов температуру зоны контактирования повышают до 385°C. Углеводородное сырье (ВС-10), имеющее характеристики, указанные в Таблице 11, фиг.24, подают вверх реактора. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет 328 нм³/м³ (2000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна 0,5 ч⁻¹. Обе зоны контактирования нагревают до 390°C под давлением 15,9 МПа (2300 фунт/кв. дюйм), и углеводородное сырье пропускают через зону контактирования в течение 4703 часов. В ходе контактирования Р-фактор смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом остается выше 1,0.

Как показано на фиг.24, неочищенный продукт имеет, на 1 грамм неочищенного продукта, 0,235 грамма остатка и вязкость 41,8 сСт при 37,8°C.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с катализатором, в котором содержится один или несколько металлов из 6-й группы Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из 6-й группы Периодической таблицы элементов; и один или несколько металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов, и/или одно или несколько соединений одного или нескольких металлов из групп 9-10 Периодической таблицы элементов, и который имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор между 50 Å и 120 Å, получают неочищенный продукт, имеющий содержание остатка не более 90% от остатка в углеводородном сырье.

Пример 34. Получение высушенного катализатора.

Высушенный катализатор получают следующим образом. Носитель (200 грамм), который содержит 0,02 грамма, 0,01 грамма никеля и 0,99 грамма оксида алюминия на 1 грамм носителя, пропитывают молибден/кобальтовым раствором. Этот раствор готовят путем смешивания 46,68 грамм MoO_3 , 14,07 грамм $\text{Co}(\text{OH})_2$, 20,08 грамма 85% H_3PO_4 , и 300 грамм деионизированной воды, с образованием суспензии. Эту суспензию нагревают до $93,3^\circ\text{C}$ (200°F), до растворения твердого вещества, и затем нагревают, пока объем раствора не уменьшится до 166 мл. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. Этот раствор имеет pH 1,71.

Носитель пропитывают молибден/кобальтовым раствором, выдерживают в течение нескольких часов при периодическом перемешивании и высушивают при 100°C в течение нескольких часов (в течение ночи). Полученный катализатор содержит, на 1 грамм катализатора, 0,115 грамма Mo, 0,032 грамма Co, 0,02 грамма фосфора, и 0,74 грамма Ni, причем остальное приходится на носитель. Этот молибден/кобальт/никелевый катализатор имеет потери при прокаливании 0,053 грамма на 1 грамм катализатора.

Пример 35. Контакт углеводородного сырья с высушенным катализатором.

Устройство реактора (за исключением числа зон контактирования и их содержимого), способ выделения суммарного продукта и метод анализа неочищенного продукта были аналогичны описанным в Примере 5.

Молибденовый катализатор ($33,34 \text{ см}^3$), который описан в Примере 34, смешивают с карбидом кремния ($33,34 \text{ см}^3$) и помещают в нижнюю зону контактирования.

Молибденовый катализатор ($16,67 \text{ см}^3$), имеющий распределение пор по размерам со средним диаметром пор $192 \text{ \AA}$ и содержащий 0,04 грамма молибдена на 1 грамм катализатора, причем остальное приходится, главным образом, на гамма-алюминийоксидный носитель, смешивают с карбидом кремния ($16,67 \text{ см}^3$) и помещают в верхнюю зону контактирования.

Катализаторы сульфидируют с использованием способа, описанного в патенте США №6,290,841 Gabrielov и др. После сульфидирования катализаторов температуру в зонах контактирования повышают до 405°C . Углеводородное сырье (кувейтская широкая остаточная фракция), имеющее характеристики, указанные в таблице 12, фиг.25, подают наверх реактора. Углеводородное сырье проходит через зону подогрева, верхнюю зону контактирования, нижнюю зону контактирования и нижний носитель реактора. Углеводородное сырье контактирует с каждым из катализаторов в присутствии газообразного водорода. Условия контактирования были следующими: отношение газообразного водорода к сырью составляет $656 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ (4000 куб. фут/баррель) и ОСПЖ равна $0,33 \text{ ч}^{-1}$. Обе зоны контактирования нагревают до 390°C под давлением 13,13 МПа (1900 фунт/кв. дюйм), и углеводородное сырье пропускают через зону контактирования в течение 2537 часов. В ходе контактирования R-фактор смеси углеводородного сырья с суммарным продуктом остается выше 1,0.

Как показано в таблице 12, фиг.25, неочищенный продукт имеет вязкость 63,5 сСт при $37,8^\circ\text{C}$ и содержит 0,243 грамма остатка и 0,024 грамма C_5 асфальтенов, на 1 грамм неочищенного продукта.

В этом примере продемонстрировано, что при контакте углеводородного сырья с высушенным катализатором получается неочищенный продукт, имеющий содержание остатка не более 90% от остатка в углеводородном сырье.

Дальнейшие модификации и альтернативные воплощения различных аспектов

этого изобретения будут очевидны для специалистов в этой области техники с учетом настоящего описания. Поэтому это описание следует рассматривать лишь как иллюстративное, которое приведено с целью рекомендаций для специалистов в этой области техники по общему способу проведения изобретения. Следует понимать, что продемонстрированные и описанные здесь формы изобретения могут быть взяты в качестве примеров его воплощения. Элементы и материалы, показанные и описанные здесь, могут быть заменены, части и процессы могут быть изменены, и некоторые признаки изобретения могут быть использованы независимо, все это является очевидным для специалистов в этой области техники после признания преимущества этого изобретения. В описанных здесь элементах могут быть сделаны изменения, без отклонения от духа и объема изобретения, как описано в следующих пунктах притязаний.

Формула изобретения

1. Способ получения неочищенного продукта, который включает: контактирование углеводородного сырья, где углеводородное сырье имеет вязкость, по меньшей мере, 500 сСт при 37,8°C, с водородом в присутствии одного или нескольких катализаторов, чтобы получить суммарный продукт, который включает неочищенный продукт, где неочищенный продукт представляет собой жидкую смесь при 25°C и 0,101 МПа; причем неочищенный продукт имеет вязкость не более 50% от вязкости углеводородного сырья при 37,8°C; и где Р-фактор смеси углеводородное сырье/суммарный продукт составляет, по меньшей мере 1,0, при этом вязкость определяют по стандарту ASTM метод D445 и Р-фактор определяют по стандарту ASTM метод D7060;

где, по меньшей мере, один катализатор включает металл (металлы) 6-10 групп в сочетании с носителем и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 до 180 Å; причем катализатор включает, по меньшей мере, 0,01 г алюмосиликата на 1 г катализатора; и

где условия контактирования регулируют при температуре от 370 до 450°C, парциальном давлении водорода не более 7 МПа и объемной скорости подачи жидкости, по меньшей мере, 0,1 ч⁻¹.

2. Способ по п.1, в котором катализатор имеет содержание металла (металлов) 6-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,3 г на 1 г катализатора; и содержание металла (металлов) 10-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,05 г на 1 г катализатора.

3. Способ по п.1, в котором суммарное потребление водорода составляет не более 80 нм³/м³.

4. Способ по п.1, в котором катализатор имеет удельную поверхность в диапазоне от 120 до 270 м²/г.

5. Способ по п.1, в котором катализатор содержит элемент из 15-й группы Периодической таблицы элементов в количестве от 0,001 до 0,03 г на 1 г катализатора.

6. Способ по п.1, в котором катализатор содержит носитель, содержащий алюмосиликат и оксид алюминия.

7. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье контактирует с одним или несколькими катализаторами в неподвижном слое реактора.

8. Способ по п.1, который дополнительно включает фракционирование неочищенного продукта на одну или несколько дистиллятных фракций и получение моторного топлива, по меньшей мере, из одной дистиллятной фракции.

9. Катализатор для получения неочищенного продукта по п.1, который содержит

металл (металлы) 6-10 групп в сочетании с носителем и имеет распределение пор по размерам со средним диаметром пор в диапазоне от 50 до 180 Å, где указанный катализатор содержит, по меньшей мере, 0,01 г алюмосиликата на 1 г катализатора.

5 10. Катализатор по п.9, который имеет удельную поверхность в диапазоне от 120 до 270 м²/г.

11. Катализатор по п.9, который имеет содержание металла (металлов) 6-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,3 г на 1 г катализатора; и содержание металла (металлов) 10-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,05 г на 1 г катализатора.

10 12. Катализатор по п.9, который имеет содержание элемента 15-й группы в диапазоне от 0,0001 до 0,03 г на 1 г катализатора.

13. Катализатор по п.9, который включает носитель, содержащий алюмосиликат и оксид алюминия.

15 14. Катализатор по п.9, который прокаливают при температуре 482°C.

20

25

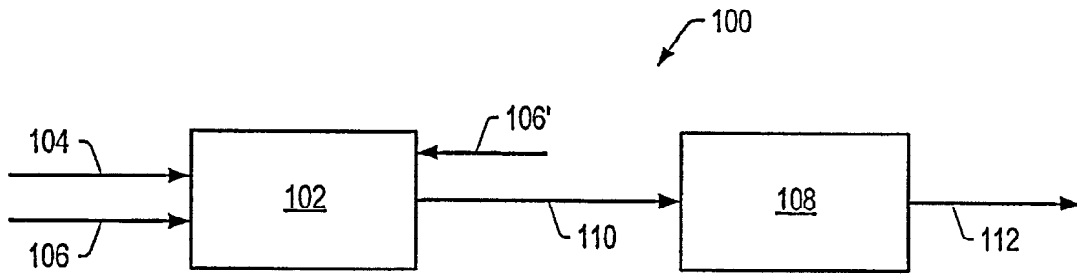
30

35

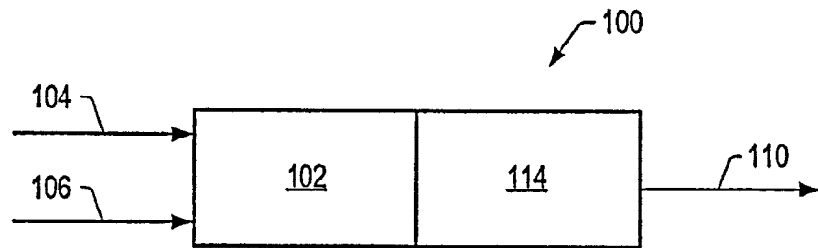
40

45

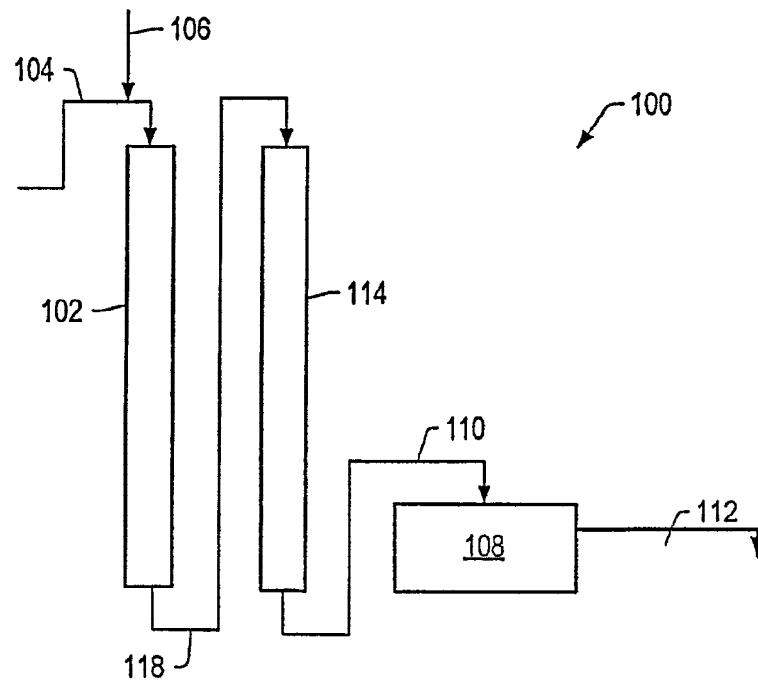
50



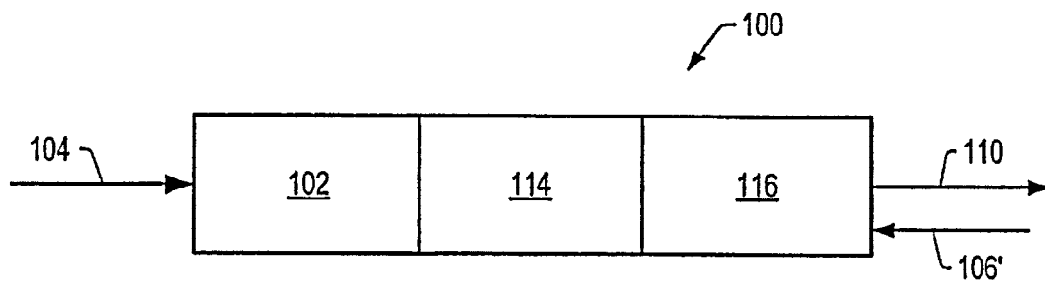
Фиг. 1



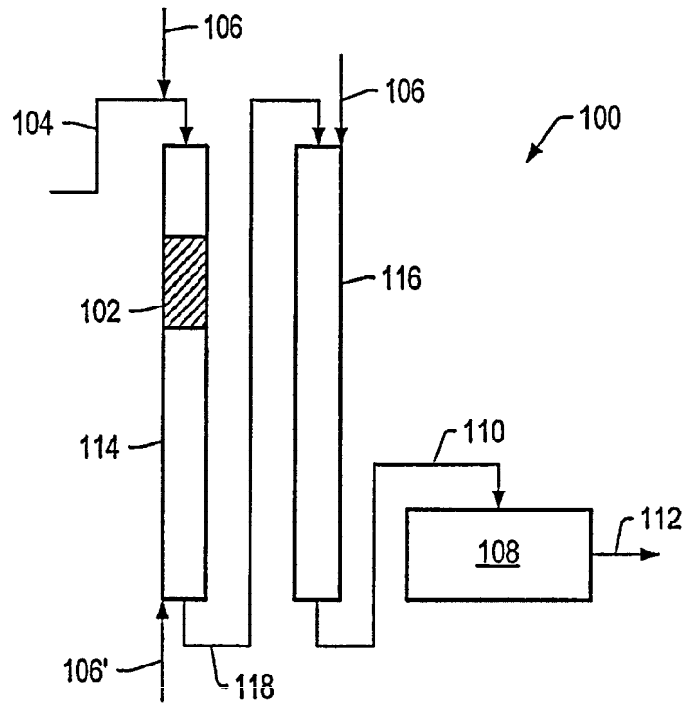
Фиг. 2А



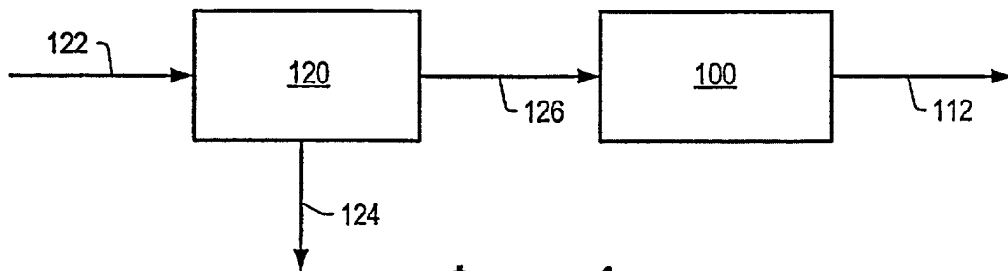
Фиг. 2В



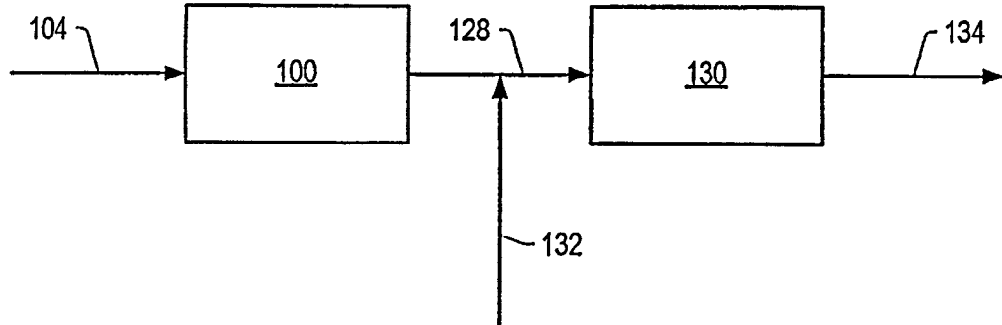
Фиг. 3А



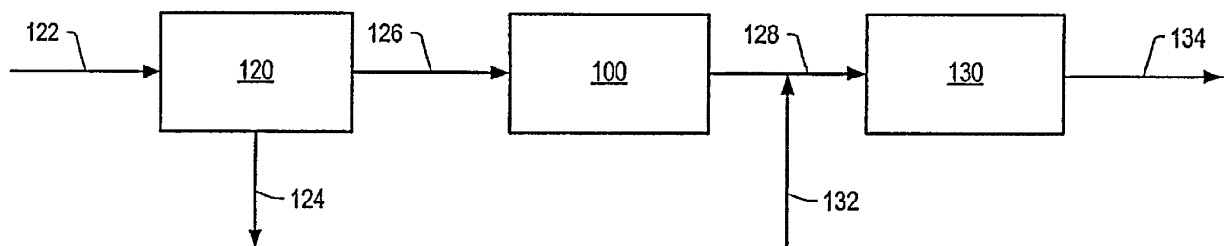
Фиг. 3В



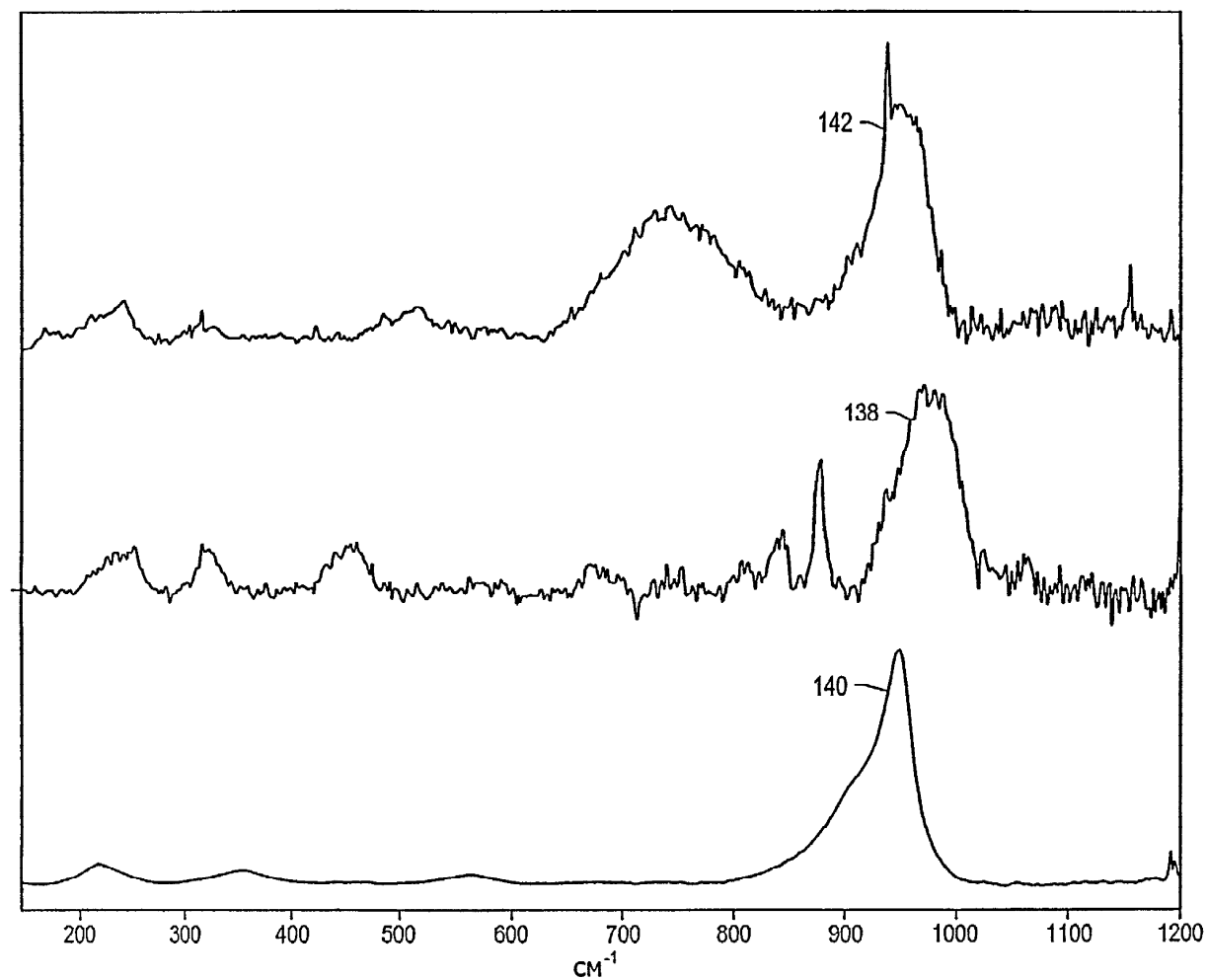
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

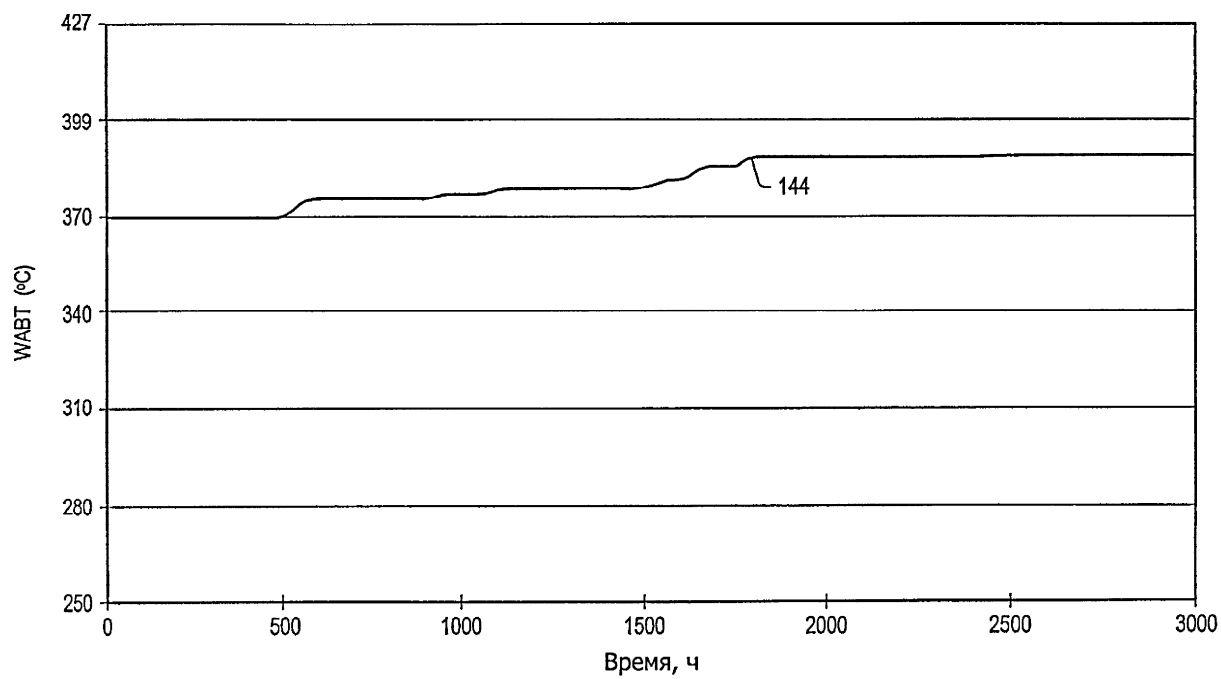


Фиг. 7

Таблица 1

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт
Пример	5	5
СКЧ	0,8	0,09
Удельный вес API, градус	24,9	28,6
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9046	0,8838
Водород, масс %	11,68	12,54
Углерод, масс. %	85,24	86,43
Сера, масс. %	2,24	0,75
Кислород, масс %	0,29	0,07
Азот, масс. %	0,19	0,16
Общий основной азот, масс. %	0,05	0,05
Никель, ч/млн. по массе	27	7,6
Ванадий, ч/млн. по массе	59	14,8
Остаток микроуглерода, масс %	6,6	4,4
C ₃ Асфальтены, масс %	5,21	2,3
Дистиллят, масс %	20,5	22,1
ВГО, масс. %	31,3	31,8
Остаток, масс. %	28,3	25,5
Р-фактор	4,5	4,5
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	17,4	14,8

Фиг. 8



Фиг. 9

Таблица 2

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт
Номер примера	6	6
СКЧ	10,3	0,42
Удельный вес API, градус	13,2	12,5
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9776	0,9824
Водород, масс %	11,54	11,71
Углерод, масс %	86,89	87,28
Сера, масс %	0,31	0,23
Кислород, масс %	0,90	0,34
Азот, масс %	0,38	0,39
Общий основной азот, масс %	0,14	0,15
Никель, ч/млн по массе	13,7	10,7
Ванадий, ч/млн по массе	3,4	2,9
Железо, ч/млн по массе	19	2,5
Натрий, ч/млн по массе	37	24
Остаток микроуглерода, масс %	7,2	6,7
C ₅ Асфальтены, масс %	4,8	4,8
Дистиллят, масс %	17,6	17,8
ВГО, масс %	44,6	44,1
Остаток, масс %	37,8	37,8
Р-фактор	5	5
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	6880	3893

Фиг. 10

Таблица 3

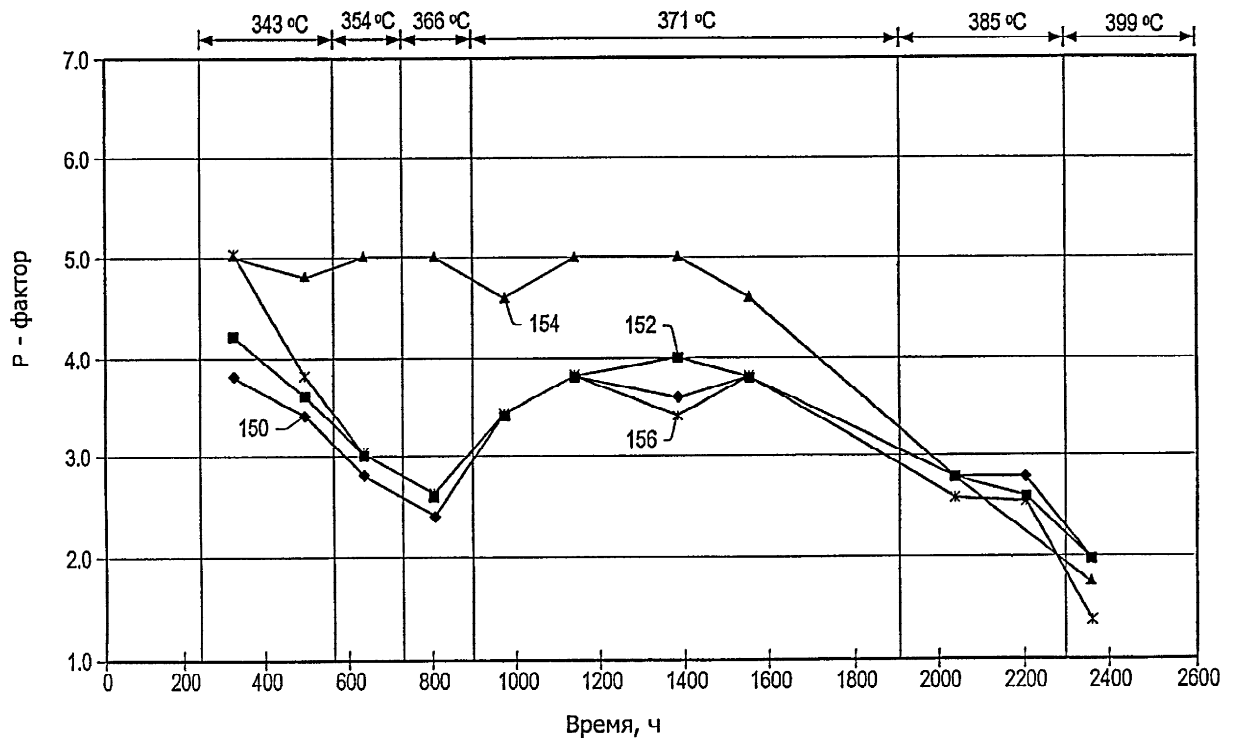
Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт
Номер Примера	7	7
СКЧ	3,7	0,16
Удельный вес API, градус	15,0	16,2
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9659	0,9582
Водород, масс %	11,4	11,6
Углерод, масс %	87,1	87,4
Сера, масс %	0,43	0,33
Кислород, масс %	0,42	0,20
Азот, масс %	0,52	0,50
Общий основной азот, масс %	0,16	0,18
Никель, ч/млн по массе	12,4	11,0
Ванадий, ч/млн по массе	19,2	15
Железо, ч/млн по массе	10,4	0,8
Кальций, ч/млн по массе	5,4	1,9
Натрий, ч/млн по массе	117	6
Цинк, ч/млн по массе	2,5	0,6
Калий, ч/млн по массе	46	3
Остаток микроуглерода, масс %	8,3	7,9
C ₅ Асфальтены, масс %		6,3
Дистиллят, масс %	15,6	19,4
ВГО, масс %	39,6	37,6
Остаток, масс %	38,8	40,1
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	1224	862

Фиг. 11

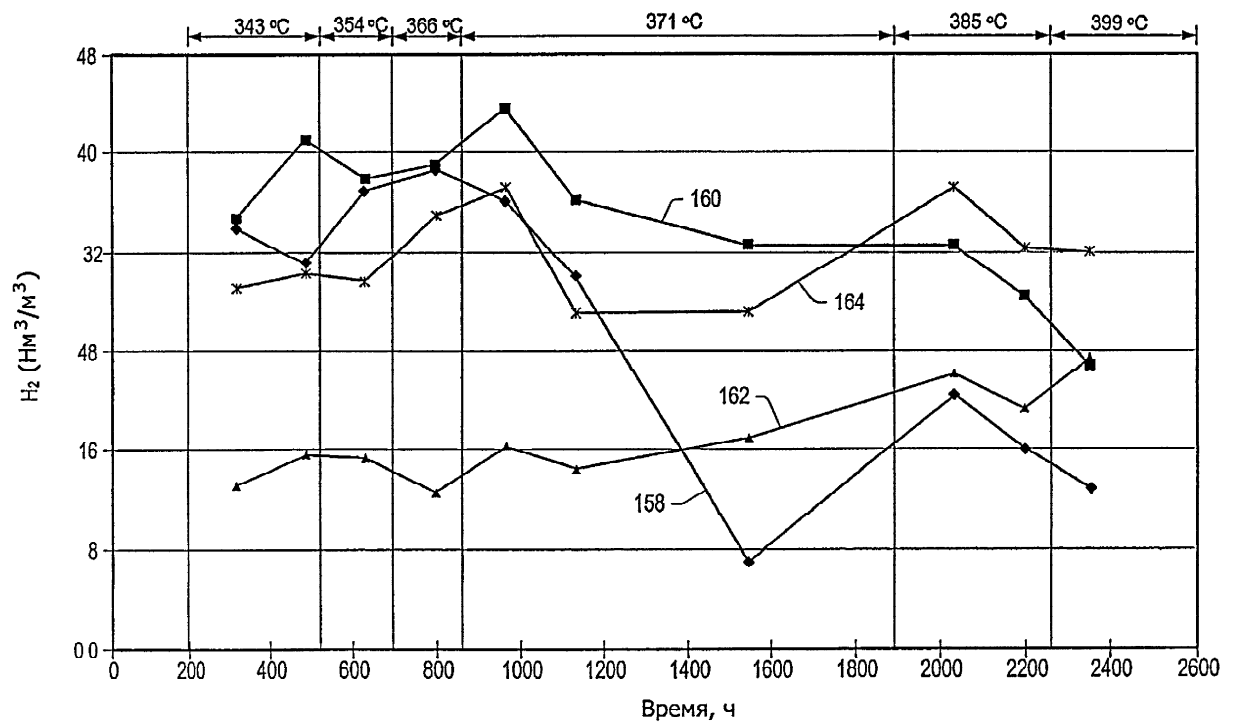
Таблица 4

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт
Номер Примера		8	9	10	11
СКЧ	0,8	0,04	0,04	0,04	0,05
Удельный вес API, градус	19,6	22,3	22,95	21,7	22,9
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9363	0,9198	0,9162	0,9236	0,9165
Водород, масс %	11,68	12,0	12,10	11,91	12,08
Углерод, масс %	85,24	86,10	86,2	85,90	86,25
Сера, масс %	1,91	1,6	1,3	1,8	1,3
Кислород, масс %	0,9	0,15	0,14	0,15	0,14
Азот, масс %	0,22	0,20	0,19	0,22	0,20
Общий основной азот, масс %	0,06	NA	NA	NA	NA
Никель, ч/млн. по массе	27	18	15	14	14
Ванадий, ч/млн по массе	69	41	35	29	33
Остаток микроуглерода, масс %	7,5	5,8	5,9	6,5	6,0
C ₅ Асфальтены, масс %	6,0	4,0	4,0	3,4	3,9
ВГО, масс %	30,0	34,6	34,6	35,1	34,8
Остаток, масс %	34,9	31,5	31,2	31,2	31,0
Р-фактор	—	3,1	3,2	4,5	3,2
Потребление водорода, нм ³ /м ³	—	29,3	40,3	18,9	35,3
Вязкость при 100°F, сСт	177	62,6	59,7	72,7	58,3

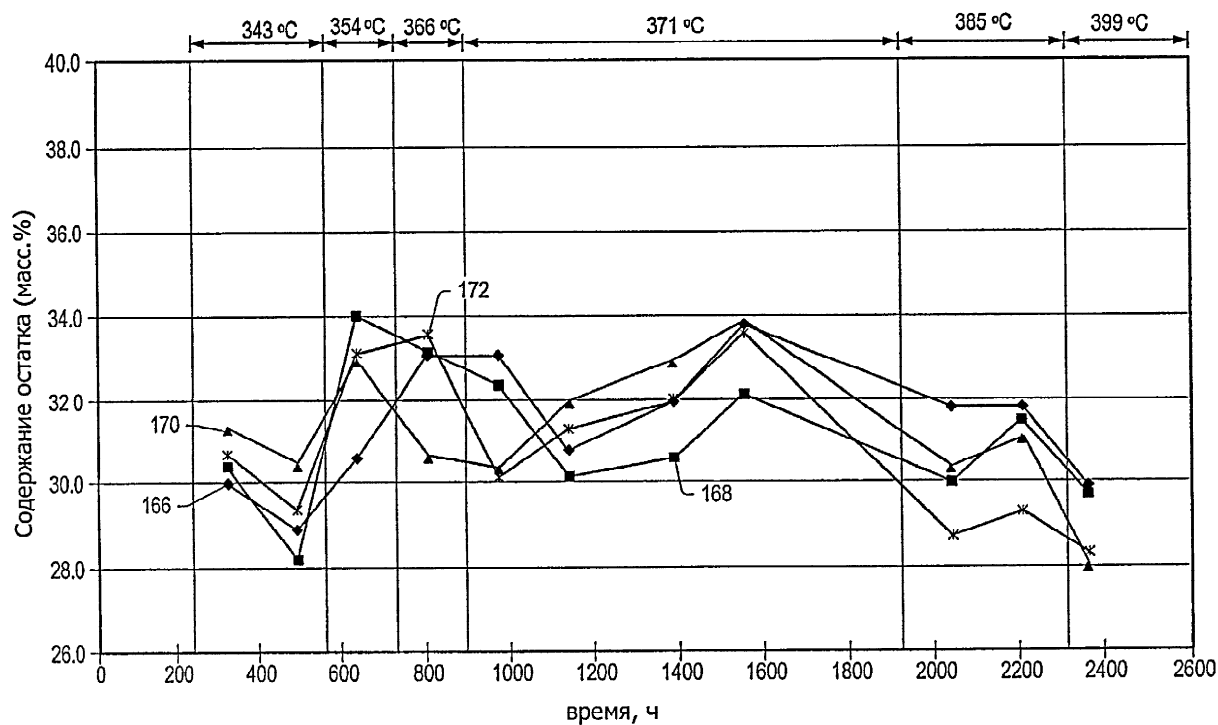
Фиг. 12



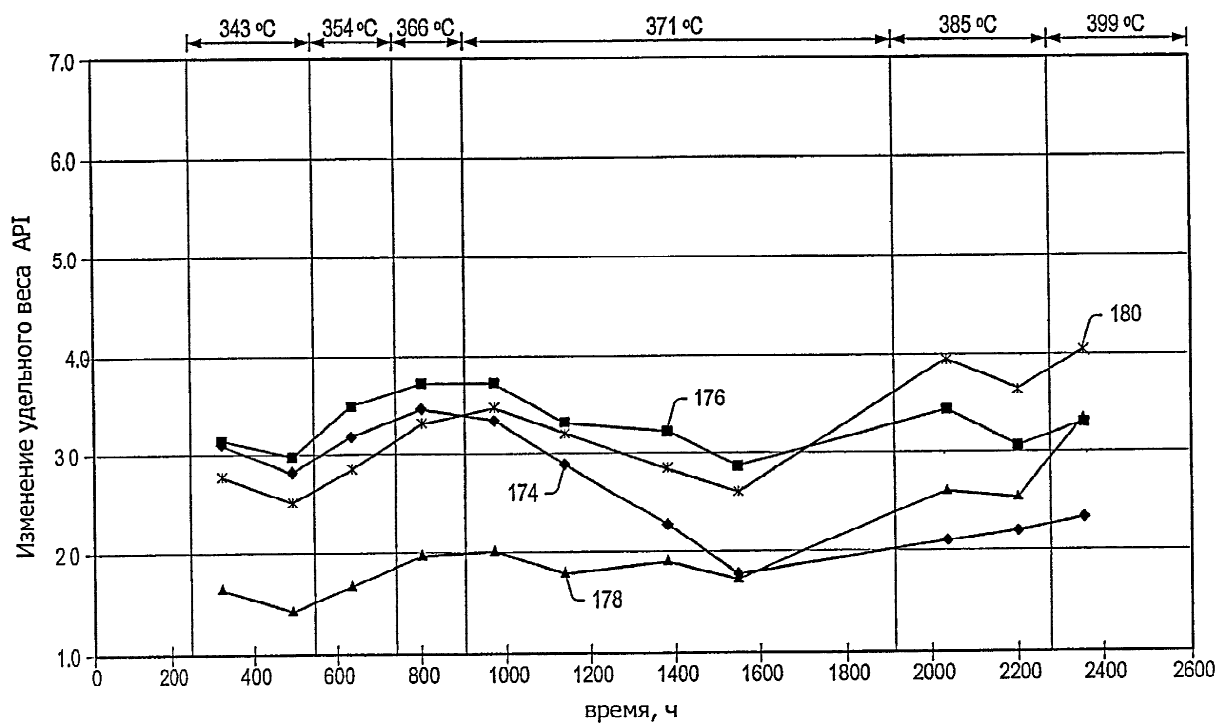
Фиг. 13



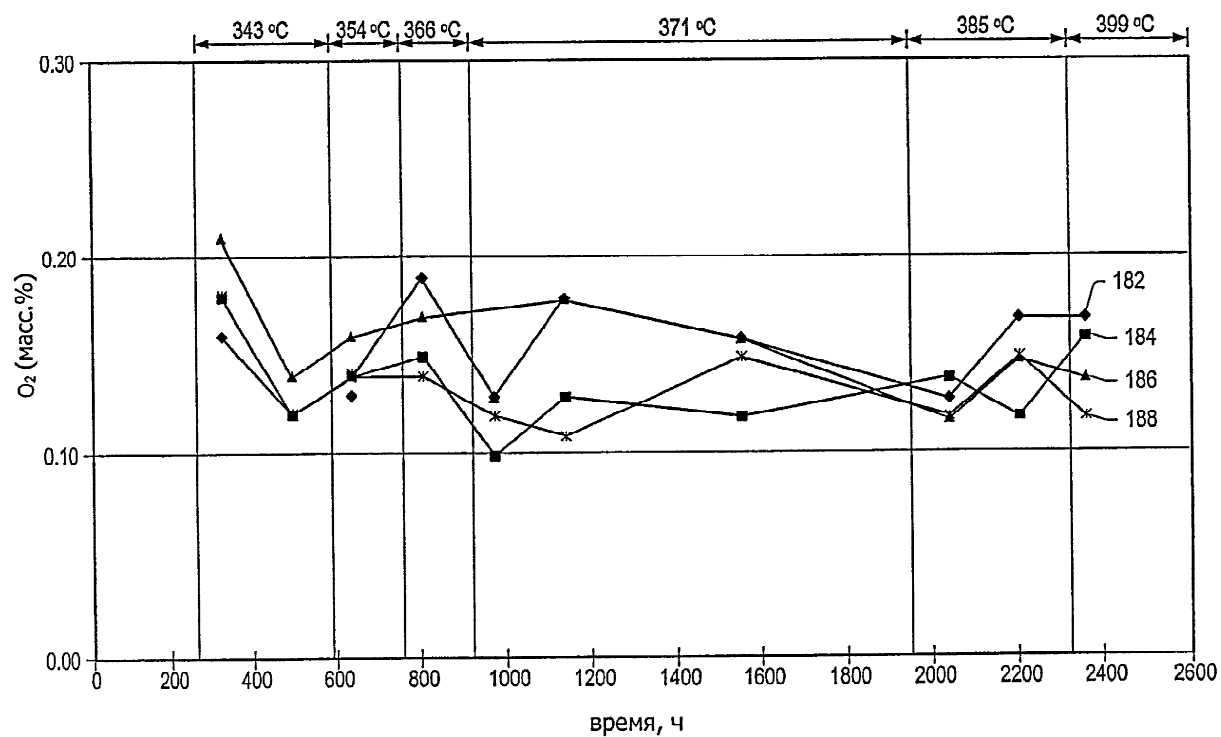
Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17

Таблица 5

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт
Номер Примера		15	16	17	18
Катализатор (% от общего количества катализатора во всех контактных зонах)	—	V(25%), Mo(75%)	V(50%), Mo(50%)	V(50%), Mo/V(50%)	Шарики пирекса
СКЧ	9,3	0,9	1,4	1,4	8
Удельный вес API, градус	13,8	14,2	14,1	13,8	13,5
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9740	0,9712	0,9711	0,9716	0,9758
Водород, масс %	11,50	11,59	11,62	11,58	11,48
Углерод, масс %	86,83	87,23	87,26	87,28	86,80
Сера, масс %	0,34	0,29	0,31	0,32	0,34
Кислород, масс %	0,90	0,43	0,30	0,41	0,72
Азот, масс %	0,42	0,42	0,41	0,41	0,42
Общий основной азот, масс %	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Никель, ч/млн по массе	14	14	14	14	14
Ванадий, ч/млн по массе	4	4	4	4	4
железо, ч/млн по массе	32	3	4	4	18
Натрий, ч/млн по массе	—	9	10	7	
Калий, ч/млн по массе	—	84	60	90	147
Кальций, ч/млн по массе	—	26	31	30	29
Цинк, ч/млн по массе	—	9	4	3	5
Остаток микроуглерода, масс %	7,4	7,2	7,2	7,3	7,9
C ₅ Асфальтены, масс %	5,5	4,1	4,0	4,1	5,0
ВГО, масс %		41,7	41,3	41,3	40,8
Остаток, масс %	37,8	41,9	41,7	42,4	43,2
Р-фактор	5	5	5	5	5
Потребление водорода, нм ³ /м ³	—	-1,0	1,9	-2,4	-8,9
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	6830	4600	4240	5156	7576

Фиг. 18

Таблица 6

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт	Неочищенный продукт
Номер Примера	6	6	19	19	19
ОСНДЖ, ч ¹	–	1	–	12,3	20,7
СКЧ	10,3	0,42	9,3	4	5,4
Удельный вес API, градус	13,2	12,5	13,8	14,5	14,3
Плотность при 15,56°C(60°F), г/см ³	0,9776	0,9824	0,9740	0,9695	0,9709
Водород, масс %	11,54	11,71	11,50	44,68	11,58
Углерод, масс %	86,89	87,28	86,83	87,28	86,99
Сера, масс %	0,31	0,23	0,34	0,28	0,30
Кислород, масс %	0,90	0,34	–	0,42	0,72
Азот, масс %	0,38	0,39	0,42	0,41	0,41
Никель, ч/млн	13,7	10,7	13,5	12,8	13,2
Ванадий, ч/млн	3,4	2,9	3,7	3,3	3,5
Натрий, ч/млн по массе	37	24	37	20	34
Кальций, ч/млн по массе	72	–	72	52	50
Цинк, ч/млн по массе	46	–	46	<0,4	<0,4
Калий, ч/млн по массе	320	–	310	183	203
Остаток микроуглерода, масс %	7,2	6,7	7,4	7,1	7,2
C5 Асфальтены, масс %	4,8	4,8	5,5	4,6	4,6
Дистиллят, масс %	17,6	17,8	–	18,33	17,97
ВГО, масс %	44,6	44,1	–	41,8	41,8
Остаток, масс %	37,8	37,8	37,8	38,6	39,4
Вязкость при 37,8°C(100°F), сСт	6880	3893	6830	3774	4276

Фиг. 19

Таблица 7

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт
Номер Примера	6	6	20	20
СКЧ	10,3	0,42	9,3	0,7
Удельный вес API, градус	13,2	12,5	13,8	14,7
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9776	0,9824	0,9740	0,9678
Водород, масс %	11,54	11,71	11,50	11,68
Углерод, масс. %	86,89	87,28	86,8	87,42
Сера, масс %	0,31	0,23	0,34	0,24
Кислород, масс. %	0,90	0,34	—	0,20
Азот, масс. %	0,38	0,39	0,42	0,40
Никель, ч/млн.	13,7	10,7	13,5	10,9
Ванадий, ч/млн.	3,4	2,9	3,7	3,3
Железо, ч/млн.	19	2,5	32	13
Натрий, ч/млн. по массе	37	24	37	9,8
Калий, ч/млн по массе	320	—	310	175
Остаток микроуглерода, масс %	7,2	6,7	7,4	6,8
C5 Асфальтены, масс %	4,8	4,8	5,5	3,9
Дистиллят,, масс. %	17,6	17,8	—	17,8
ВГО, масс. %	44,6	44,1		42,8
Остаток, масс. %	37,8	37,8	37,8	40,1
Р-фактор	5	5	5	5
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	6880	3893	6830	3781

Фиг. 20

Таблица 8

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт 1175 ч	Неочищенный продукт 5207 ч
Номер Примера	21	21	21
СКЧ	3,7	0,44	0,27
Удельный вес API, градус	15,0	15,9	15,7
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9659	0,9600	0,9616
Водород, масс %	11,4	11,5	11,49
Углерод, масс %	87,1	87,4	87,34
Сера, масс %	0,43	0,43	0,396
Кислород, масс %	0,42	0,3	0,31
Азот, масс %	0,52	0,52	0,51
Общий основной азот, масс %	0,16	0,17	0,16
Никель, ч/млн по массе	12,4	12,7	13
Ванадий, ч/млн по массе	19,2	20,6	21
железо, ч/млн по массе	10,4	1,1	1,4
Кальций, ч/млн по массе	5,4	0,6	0,4
Натрий, ч/млн по массе	117	0,8	1,1
Цинк, ч/млн по массе	2,5	0,9	0,9
Калий, ч/млн по массе	46	1,5	1,7
Медь, ч/млн по массе	1,0	0,8	2,9
Хром, ч/млн по массе	0,2	0,4	0,2
Кремний, ч/млн по массе	2,6	0,8	0,3
Магний, ч/млн по массе	0,2	0,2	0,2
Остаток микроуглерода, масс %	8,3	8,1	8,0
C ₂ Асфальтены, масс %	7,4	6,5	6,6
Дистиллят, масс %	15,6	20,9	19,7
ВГО, масс %	39,6	40,7	40,7
Остаток, масс %	38,8	37,1	38
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	1224	1014	1066

Фиг. 21

Таблица 9

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт 286 ч	Сравнительный пример 213 ч
Номер Примера	21 и 22	21	22
СКЧ	9,7	0,26	0,8
Удельный вес API, градус	13,2	21,2	23,97
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9776	0,9265	0,9101
Водород, масс %	11,54	11,8	12,05
Углерод, масс %	86,89	87,38	87,2
Сера, масс %	0,31	0,18	0,101
Кислород, масс %	0,90	0,24	0,35
Азот, масс %	0,38	0,24	0,27
Общий основной азот, масс %	0,14	0,15	0,07
Никель, ч/млн по массе	13,7	2,9	4,1
Ванадий, ч/млн по массе	3,4	0,6	0,9
Железо, ч/млн по массе	19	2,3	2,1
Натрий, ч/млн по массе	37	0,2	1,1
Кремний	41	0,7	2,2
Магний	1,5	0,1	0,2
Калий	24	0,2	1,2
Цинк	53	6,4	0,7
Кальций	29	2,2	1,6
Хром	0,2	0,1	0,2
Медь	0,9	0,5	0,5
Осадок, масс %	—	0,0013	0,19
Остаток микроуглерода, масс %	7,2	3,8	3,2
C ₅ Асфальтены, масс %	4,8	2,2	2,4
C ₇ Асфальтены, масс %	5,3	1,1	1,5
Дистиллят, масс %	17,6	38,6	50,8
ВГО, масс %	44,6	41,0	36
Остаток, масс %	37,8	20,4	13,2
Вязкость при 37,8°C(100°F), сСт	6880	30,5	14,3

Фиг. 22

Таблица 10

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт			
Пример №		25	25	25	27
Время контакта, ч		603	1803	2952	671
Температура, °C		385	400	410	400
Давление, МПа		13,8	6,9	3,8	3,8
Удельный вес API, градус	7,9	19,6	17,3	14,44	16,1
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	1,0149	0,9363	0,9508	0,9696	0,9588
Водород, масс %	10,109	11,68	11,13	Не определено (н/о)	н/о
Углерод, масс %	81,987	86,57	85,78	н/о	н/о
Сера, масс %	6,687	1,28	2,59	4,3	3,25
Кислород, масс %	0,62	0,464	0,19	0,38	—
Азот, масс %	0,366	0,256	0,36	0,376	0,365
Никель, ч/млн по массе	70	10,1	25	62	49
Железо, ч/млн	2,4	0,1	0,2	0,2	0,2
Ванадий, ч/млн по массе	205	17,5	56	189	115
Кальций, ч/млн по массе	6,7	2,3	2,3	4,1	0,2
Молибден, ч/млн по массе	6,6	0,4	0,3	0,4	0,5
Остаток микроуглерода, масс %	12,5	5,6	7,9	10,7	8,3
С ₃ Асфальтены, масс %	16,2	3,4	6	8,6	6,0
С ₇ Асфальтены, масс %	10,9	2,3	4	6,8	4,4
Дистиллят, масс %		28,37	28,37	30,7	34,4
ВГО, масс %		29,32	39,32	41,8	44,2
Остаток, масс %	60	29	22,56	27,5	20,2
Р-фактор		2,2	1,2	1,2	—
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	8357	129	71,2	74,4	53,1
Осадок	—	0,004	0,007	4,3	4,3
Потребление водорода, нм ³ /м ³		144	90	35	—

Фиг. 23

Таблица 11

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт		
		29	31	33
Пример №	BC-10	29	31	33
Удельный вес API, градус	15,1	23	22,8	23,1
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9651	0,9156	0,9168	0,9153
Водород, масс %	11,47	12,354	12,261	12,291
Углерод, масс %	87,085	87,346	87,238	87,567
Сера, масс %	0,433	0,0293	0,0915	0,03660
Кислород, масс %	0,42	0,058	0,136	0,031
Азот, масс %	0,522	0,266	0,278	0,266
Общий основной азот, масс %	0,1611	0,0665	0,0915	0,0754
Никель, ч/млн по массе	12,4	6,1	8,2	6
Ванадий, ч/млн по массе	19,2	4,7	7,6	4,4
железо, ч/млн по массе	10,4	0,3		
Натрий, ч/млн по массе	117			
Остаток микроуглерода, масс %	8,5	3,7	5,1	3,7
C ₃ Асфальтены, масс %	7,4	3,7	5,1	3,6
C ₇ Асфальтены, масс %	3,4	2,6	3,6	2,6
Дистиллят, масс %		31,2	32	31,5
ВГО, масс %		40,2	37	40,1
Остаток, масс %	43,3	24,1	25,5	23,5
Р-фактор		1,4	1,8	1,4
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	1705	45	48,7	41,8
Потребление водорода, нм/м ³		100	80	92

Фиг. 24

Таблица 12

Характеристика	Неочищенное сырье	Неочищенный продукт
Пример №	Кувейтский полугидрон	35
Удельный вес API, градус	12,9	
Плотность при 15,56°C (60°F), г/см ³	0,9797	0,9055
Водород, масс %	10,987	
Углерод, масс %	84,146	
Сера, масс %	3,88	0,2716
Азот, масс %	0,252	0,0941
Общий основной азот, масс %	0,0566	0,0210
Никель, ч/млн по массе	16,9	3,9
Ванадий, ч/млн по массе	58	7,1
Железо, ч/млн по массе	2,1	—
Остаток микроуглерода, масс %	12,8	3,2
C5 Асфальтены, масс %	9,2	2,4
C7 Асфальтены, масс %	5,4	1,5
Дистиллят, масс %		20,0
ВГО, масс %		53,4
Остаток, масс %	49,7	24,3
Р-фактор		1,2
Вязкость при 37,8°C (100°F), сСт	669,4	63,5

Фиг. 25