



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I781984 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107107099

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : C10G47/06 (2006.01)

C10G47/02 (2006.01)

C10G47/30 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/02 美國

62/466,011

(71)申請人：美商禾卓卡本科技創新有限責任公司 (美國) HYDROCARBON TECHNOLOGY & INNOVATION, LLC (US)

美國

(72)發明人：蒙坦 大衛 M MOUNTAINLAND, DAVID M. (US)；希弗曼 布雷特 M SILVERMAN, BRETT M. (US)；羅伊特 麥可 A RUETER, MICHAEL A. (US)；史密斯 李 SMITH, LEE (US)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

US 2013/0233765A1

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：4 共 60 頁

(54)名稱

升級沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法

(57)摘要

使用雙催化劑體系對沸騰床加氫處理系統進行升級以產生較少結垢沉積物，所述雙催化劑體系包括非均相催化劑和分散的金屬硫化物顆粒。雙催化劑體系更有效地將沉積物形成前體轉化以產生沉積物，其比僅使用非均相催化劑而不使用分散的金屬硫化物顆粒所產生的沉積物更少地結垢。對於給定的沉積物生產率和/或濃度，雙催化劑體系提供較低的設備結垢速率。在一些情況下，可以保持或增加沉積物生產率和/或濃度而同時減少設備結垢。在一些情況下，可以增加沉積物生產率和/或濃度而不增加設備結垢。

指定代表圖：

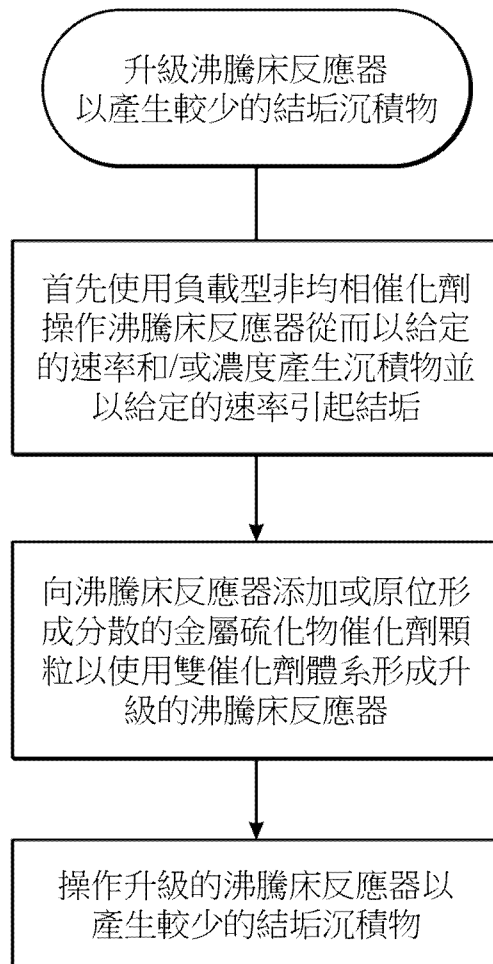


圖 3A



I781984

【發明摘要】

【中文發明名稱】 升級沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法

【英文發明名稱】 METHOD OF UPGRADING AN EBULLATED BED
HYDROPROCESSING SYSTEM TO PRODUCE LESS FOULING
SEDIMENT

【中文】

使用雙催化劑體系對沸騰床加氫處理系統進行升級以產生較少結垢沉積物，所述雙催化劑體系包括非均相催化劑和分散的金屬硫化物顆粒。雙催化劑體系更有效地將沉積物形成前體轉化以產生沉積物，其比僅使用非均相催化劑而不使用分散的金屬硫化物顆粒所產生的沉積物更少地結垢。對於給定的沉積物生產率和/或濃度，雙催化劑體系提供較低的設備結垢速率。在一些情況下，可以保持或增加沉積物生產率和/或濃度而同時減少設備結垢。在一些情況下，可以增加沉積物生產率和/或濃度而不增加設備結垢。

【指定代表圖】 圖3A

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 升級沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法

【英文發明名稱】 METHOD OF UPGRADING AN EBULLATED BED
HYDROPROCESSING SYSTEM TO PRODUCE LESS FOULING
SEDIMENT

【技術領域】

【0001】 本發明涉及重油加氫處理方法和系統，例如沸騰床加氫處理方法和系統，其使用雙催化劑體系並且操作產生更少的結垢沉積物。

【先前技術】

【0002】 對於更有效地利用低質量重油原料並從中提取燃料價值的需求不斷增加。低質量原料的特徵在於包括相對高數量的標稱在 524°C (975°F) 或以上沸騰的烴。它們也含有相對高濃度的硫、氮和/或金屬。源自這些低質量原料的高沸點餾分通常具有高分子量（通常由更高的密度和粘度表示）和/或低的氫/碳比，這與存在高濃度的不期望組分（包括瀝青質和炭渣）有關。瀝青質和炭渣難以處理，並且通常會導致傳統催化劑和加氫處理設備的結垢，因為它們有助於形成焦炭和沉積物。

【0003】 在給定的沸騰床系統中，轉化產物的生產率常常受到結垢的限制。當企圖將生產率提高超過一定的實際限制時，某些熱交換器或其他工藝設備的結垢速率變得太快，需要更頻繁地停工以進行維護和清理。通常，煉油廠將觀察到的設備結垢速率與沉積物產生的測量聯繫起來，並得到操作沉積物極限，在該極限以上煉油廠將避免操作沸騰床加氫裂化裝置。此外，沉積物產生和設備結垢限制了高沸點餾分的下游加工。

【0004】 含較高濃度的瀝青質、炭渣、硫、氮和金屬的低質重油原料包括重質原油、油砂瀝青和常規煉油工藝遺留的殘留物。殘油（或「渣油」）可以指常壓塔底物和真空塔底物。常壓塔底物可以具有至少為 343°C (650°F) 的

沸點，但應瞭解，分餾點在煉油廠之間可能會有所不同，並可以高達 380°C (716°F)。真空塔底物（也稱為「渣油瀝青」或「減壓渣油」）可具有至少 524°C (975°F) 的沸點，但應理解的是，分餾點在煉油廠之間可能會有所不同，並可以高達 538°C (1000°F) 或甚至 565°C (1050°F)。

【0005】 通過比較，阿爾伯塔（Alberta）輕質原油含有約 9 體積%的減壓渣油，而勞埃德明斯特（Lloydminster）重油含有約 41 體積%的減壓渣油，Cold Lake 瀝青含有約 50 體積%的減壓渣油，以及阿薩巴斯卡（Athabasca）瀝青含有約 51 體積%的減壓渣油。作為進一步比較，來自北海（North Sea）地區的相對輕的油例如 Dansk Blend 僅含有約 15%的減壓渣油，而低質量的歐洲油如烏拉爾（Ural）含有超過 30%的減壓渣油，並且諸如 Arab Medium 的油甚至更高，含有約 40%的減壓渣油。這些實例突出了使用低質原油時能夠轉化減壓渣油的重要性。

【0006】 將重油轉化為有用的最終產物涉及廣泛的加工處理，例如降低重油的沸點，提高氫碳比，並除去諸如金屬、硫、氮和焦炭前體等雜質。使用常規非均相催化劑來使常壓塔底物改質的加氫裂化方法的實例包括固定床加氫處理、沸騰床加氫處理和移動床加氫處理。用於使真空塔底物改質的非催化改質工藝包括熱裂化，例如延遲焦化、靈活焦化、減粘裂化和溶劑萃取。

【發明內容】

【0007】 本文公開了用於升級沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法。還公開了升級的沸騰床加氫處理系統以產生較少的結垢沉積物。所公開的方法和系統涉及使用由固體負載型催化劑和良好分散（例如均相）催化劑顆粒組成的雙催化劑體系。雙催化劑體系允許沸騰床反應器對於給定質量的重油以相同或更高的苛刻度操作，因為與僅使用固體負載型催化劑的相同反應器產生的沉積物相比，所產生的沉積物導致更少的設備結垢。

【0008】 在一些實施方案中，升級沸騰床加氫處理系統以產生更少的結

垢沉積物的方法包括：（1）使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，所述初始條件包括轉化產物的初始生產率，初始沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，以及初始設備結垢速率；（2）此後，升級沸騰床反應器以使用由分散的金屬硫化物催化劑顆粒和非均相催化劑組成的雙催化劑體系進行操作；和（3）使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物，與在初始條件下操作沸騰床反應器時相比，在給定的沉積物生產率和/或濃度下導致更少的設備結垢。

【0009】 在一些實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括以下中的至少一種：（i）降低沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，並以比沉積物生產率和/或濃度的降低更大的量降低設備結垢速率；（ii）保持相似的沉積物生產率和/或濃度，同時降低設備結垢速率；或（iii）增加沉積物生產率和/或濃度而不增加設備結垢速率。

【0010】 在一些實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以與在初始條件下操作時的轉化產物的初始生產率相同或相似的速率產生轉化產物；（ii）與在初始條件下操作時的初始沉積物生產率和/或濃度相比，以降低的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物；和（iii）與在初始條件下操作時設備結垢初始速率相比，以降低的速率發生設備結垢，並且其中設備結垢速率降低到比沉積物生產率和/或濃度的降低更大的程度。

【0011】 在一些實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以比在初始條件下操作時的轉化產物的初始生產率高的速率生產轉化產物；（ii）以不高於在初始條件下操作時的初始沉積物生產率和/或濃度的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物；和（iii）與在初始條件下操作時的設備結垢初始速率相比，以降低的速率發生設備結垢。

【0012】 在一些實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以比在初始條件下操作時的轉化產物的

初始生產率高的速率生產轉化產物；(ii) 以比在初始條件下操作時高的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物；和(iii) 以不高於在初始條件下操作時的設備結垢初始速率的速率發生設備結垢。

【0013】 在一些實施方案中，當使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時，轉化產物的生產率可以通過以下中的至少一種來提高：(i) 在與初始條件下操作時相同或相似的生產量下具有更高的溫度和更高的轉化率；(ii) 在與初始條件下操作時相同或相似的轉化率下具有更高的溫度和更高的生產量；或(iii) 比在初始條件下操作時具有更高的溫度、更高的生產量和更高的轉化率。在一些實施方案中，增加轉化產物的生產率可以包括當操作升級的沸騰床反應器時比在初始條件下操作時增加生產量至少 2.5%、至少 5%、至少 10% 或至少 20%。在一些實施方案中，增加轉化產物的生產率可以包括當操作升級的沸騰床反應器時比在初始條件下操作時增加轉化率至少 2.5%、至少 5%、至少 7.5%、至少 10% 或至少 15%。在一些實施方案中，增加轉化產物的生產率可以包括當操作升級的沸騰床反應器時比在初始條件下操作時增加溫度至少 2.5°C、至少 5°C、至少 7.5°C 或至少 10°C。

【0014】 在一些實施方案中，當在初始條件下操作時和使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時，可以通過以下中的至少一種確定設備結垢速率：(i) 所需熱交換器清理的頻率；(ii) 切換至備用熱交換器的頻率；(iii) 篩檢程式 (filter) 更換的頻率；(iv) 粗濾器 (strainer) 清理或更換的頻率；(v) 設備表面溫度的下降率，包括選自熱交換器、分離器或蒸餾塔的設備；(vi) 爐管金屬溫度增加率；(vii) 熱交換器和熔爐的計算的抗結垢因素的增加率；(viii) 熱交換器壓差的增加率；(ix) 清理常壓和/或真空蒸餾塔的頻率；或(x) 維護周轉的頻率。

【0015】 在一些實施方案中，當在初始條件下操作時和使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時，可以通過以下中的至少一種確定沉積物產生：(i) 絕對沉積物生產率（例如每單位時間的數量）；或(ii) 至少一種工藝料流

中的沉積物濃度。在一些實施方案中，在加入瀝青稀釋油（cutter stocks）後，可以在選自常壓渣油、常壓蒸餾塔底物、減壓渣油、真空蒸餾塔底物、常壓塔進料、熱低壓分離器產物、燃料油產物或真空塔底物的至少一種工藝料流中測量沉積物濃度。

【0016】 在一些實施方案中，在升級沸騰床反應器以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率和/或濃度相比，沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度得以保持或增加，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率減少至少 5%、25%、50%或 75%。

【0017】 在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率相比，沉積物生產率增加至少 2%、10%、20%或 33%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率得以維持或減少。

【0018】 在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物濃度相比，工藝料流中的沉積物濃度增加至少 2%、10%、20%或 33%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率得以維持或減少。

【0019】 在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率相比，沉積物生產率降低至少 2%、10%、30%或 50%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率降低了比沉積物生產率降低百分比甚至更大的百分比。

【0020】 在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物濃度相比，工藝料流中的沉積物濃度降低至少 2%、10%、30%或 50%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率降低了比沉積物濃度降低百分比甚至更大的百分比。

【0021】 在一些實施方案中，分散的金屬硫化物催化劑顆粒的尺寸小於 1 μ m、或小於約 500nm、或小於約 250nm、或小於約 100nm、或小於約 50nm、或小於約 25nm、或小於約 10nm、或小於約 5nm。

【0022】 在一些實施方案中，分散的金屬硫化物催化劑顆粒在重油內由

催化劑前體原位形成。作為舉例而非限制，分散的金屬硫化物催化劑顆粒可以通過在催化劑前體熱分解和形成活性金屬硫化物催化劑顆粒之前將催化劑前體混入整個重油中而形成。借助進一步的實例，方法可以包括將催化劑前體與稀釋劑烴混合以形成稀釋的前體混合物，將稀釋的前體混合物與重油混合以形成經調製的重油，並加熱經調製的重油以分解催化劑前體並在重油內原位形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒。

【0023】 通過下面的說明書和所附申請專利範圍，本發明的這些和其他的優勢和特徵將變得更加明顯，或者可通過下文所列舉的本發明的實施瞭解到。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 描繪了假設的瀝青質分子結構。

圖 2A 和 2B 示意性地示出了示例性的沸騰床反應器。

圖 2C 示意性地說明瞭包含多個沸騰床反應器的示例性沸騰床加氫處理系統。

圖 2D 示意性地示出了包括多個沸騰床反應器和兩個反應器之間的級間分離器的示例性沸騰床加氫處理系統。

圖 3A 是說明用於升級沸騰床反應器以產生更少結垢沉積物的示例性方法的流程圖。

圖 3B 是說明用於升級沸騰床反應器以降低設備結垢速率的示例性方法的流程圖，設備結垢速率的降低程度大於沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度的降低。

圖 3C 是說明用於升級沸騰床反應器從而以相似的沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度降低設備結垢速率的示例性方法的流程圖。

圖 3D 是說明用於升級沸騰床反應器以提高沉積物生產率和/或工藝料流中的沉積物濃度而不增加設備結垢速率的示例性方法的流程圖。

圖 4 示意性地說明瞭使用雙催化劑體系的示例性沸騰床加氫處理系統。

【實施方式】**【0025】 I、引言和定義**

【0026】 本發明涉及用於升級沸騰床加氫處理系統以產生更少結垢沉積物的方法。通過執行所公開的方法來創建升級的沸騰床系統。

【0027】 術語「沉積物」是指在液體流中形成的可以沉降出來的固體。沉積物可以包括轉化後沉澱的無機物、焦炭或不溶性瀝青質。通常使用作為 ISO 10307 和 ASTM D4870 的一部分公佈的用於殘餘燃料油中的總沉積物的 IP-375 熱過濾測試程式測量石油產品中的沉積物。其他測試包括 IP-390 沉積物測試和殼牌熱過濾測試。沉積物與在加工和處理過程中具有形成固體的趨勢的油組分有關。這些固體形成組分在加氫轉化過程中具有多種不希望的影響，包括產物質量降低和與設備結垢有關的可操作性問題。應該注意的是，儘管沉積物的嚴格定義是基於沉積物測試中的固體測量，但通常更寬泛地使用該術語來指代油本身的固體形成組分，其可能不是作為實際固體存在於油中，但在某些條件下有助於固體形成。

【0028】 「沉積物產量」可以表示為絕對生產率（例如，磅/小時或千克/小時）或表示為工藝料流中的濃度（例如，重量％）。因此，當在初始條件下操作時和當使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時，通過（i）絕對沉積物生產率或（ii）至少一種工藝料流中的沉積物濃度中的至少一種可以確定沉積物產量。例如，在加入瀝青稀釋油後，可以在選自常壓渣油、常壓蒸餾塔底物、減壓渣油、真空蒸餾塔底物、常壓塔進料、熱低壓分離器產物、燃料油產物、真空塔底物的至少一種工藝料流中測量沉積物濃度。

【0029】 應該注意的是，根據單元操作的細節，通過使用雙催化劑系統可以改變沉積物生產率或濃度，但不一定是同時進行。例如，當將單元操作為轉化產物的總生產率顯著更高時，可以減少分離後（例如通過熱分離、常壓蒸餾和/或真空蒸餾）的塔底物的總量，特別是在其中通過在相同的生產量下使用更高的溫度和轉化率來實現更高的產量的情況下。在這種情況下，即使當絕對

沉積物生產率較低時，液體產物或其它工藝料流中測得的沉積物濃度可能等於或高於在初始條件下操作時。

【0030】 術語「結垢」是指形成干擾加工的不期望的相（污垢）。污垢通常是在加工設備內沉積和收集的碳質物料或固體。由於設備停工、設備性能下降、因為熱交換器或加熱器中污垢沉積物的絕緣效應導致的能耗增加、設備清理的維護成本增加、分餾器的效率降低以及非均相催化劑的反應性降低，設備結垢可能導致生產損失。

【0031】 在將加氫裂化反應器升級為使用雙催化劑體系之前和之後的「設備結垢速率」可以通過以下中的至少一個來確定：（i）所需熱交換器清理的頻率；（ii）切換至備用熱交換器的頻率；（iii）篩檢程式更換的頻率；（iv）粗濾器（strainer）清理或更換的頻率；（v）設備表面溫度的下降率，包括選自熱交換器、分離器或蒸餾塔的設備；（vi）爐管金屬溫度的增加率；（vii）熱交換器和熔爐的計算的抗結垢因素的增加率；（viii）熱交換器壓差的增加率；（ix）清理常壓和/或真空蒸餾塔的頻率；或（x）維護周轉的頻率。

【0032】 術語「重油原料」應指重質原油、油砂瀝青、煉油工藝殘留的桶底物和殘油（如減粘裂化爐底物）以及任何其他低質物料，它們含有大量高沸點烴餾分和/或包含顯著量的可使非均相催化劑失去活性和/或引起或導致焦炭前體和沉積物形成的瀝青質。重油原料的實例包括但不限於勞埃德敏斯特重油，Cold lake 瀝青、阿薩巴斯卡瀝青、常壓塔底物、真空塔底物，殘油（或「渣油」）、渣油瀝青、減壓渣油（例如，Ural VR、阿拉伯中質 VR、阿薩巴斯卡 VR、Cold Lake VR、Maya VR 和 Chichimene VR），通過溶劑脫瀝青獲得的脫瀝青液體、作為脫瀝青的副產物獲得的瀝青質液體，以及在原油、來自焦油砂的瀝青、液化煤、油葉岩或煤焦油原料進行蒸餾、熱分離、溶劑萃取等之後剩餘的非揮發性液體餾分。通過進一步實例，常溫塔底物（ATB）可以具有至少為 343°C（650°F）的標稱沸點，但應瞭解，分餾點在煉油廠之間可能會有所不同，並可以高達 380°C（716°F）。真空塔底物可以具有至少為 524°C（975°F）

的標稱沸點，但應瞭解，分餾點在煉油廠之間可能會有所不同，並可以高達 538 °C (1000°F) 或甚至 565°C (1050°F)。

【0033】術語「瀝青質」應指重油原料中通常不溶於鏈烷烴溶劑如丙烷、丁烷、戊烷、己烷和庚烷中的物質。瀝青質可以包括由雜原子如硫、氮、氧和金屬結合在一起的稠合環化合物的片。瀝青質廣泛地包括各種具有 80-1200 個碳原子的複雜化合物，其中通過溶液技術測定，主要分子量在 1200-16900 範圍內。原油中約 80-90% 的金屬包含在瀝青質餾分中，瀝青質餾分與較高濃度的非金屬雜原子一起，使所述瀝青質分子比原油中的其他烴更親水和疏水性更低。由在 Chevron 的 A.G. Bridge 和同事開發的一種假設的瀝青質分子結構如圖 1 所示。通常，瀝青質典型地基於不溶物方法的結果來定義，並且可以使用多於一種的瀝青質的定義。具體而言，瀝青質的常用定義是庚烷不溶物減去甲苯不溶物（即，瀝青質可溶於甲苯；不溶於甲苯的沉積物和殘餘物不計為瀝青質）。以這種方式定義的瀝青質可以被稱為「C₇瀝青質」。然而，也可以使用具有相同有效性的替代定義，測量為戊烷不溶物減去甲苯不溶物，並通常稱為「C₅瀝青質」。在本發明的實施例中，使用 C₇瀝青質定義，但 C₅瀝青質定義可以容易地替代。

【0034】重油的「質量」可以通過選自但不限於以下的至少一個特徵來測量：(i) 沸點；(ii) 硫濃度；(iii) 氮濃度；(iv) 金屬濃度；(v) 分子量；(vi) 氫碳比；(vii) 瀝青質含量；和 (viii) 沉積物形成趨勢。

【0035】與初始重油原料相比，「低質重油」和/或「低質原料共混物」可具有至少一個選自但不限於以下的低質特徵：(i) 較高的沸點；(ii) 較高的硫濃度；(iii) 較高的氮濃度；(iv) 較高的金屬濃度；(v) 較高的分子量（通常由較高的密度和粘度表示）；(vi) 較低的氫碳比；(vii) 較高的瀝青質含量；和 (viii) 較高的沉積物形成趨勢。

【0036】術語「機會原料 (opportunity feedstock)」是指與初始重油原料相比具有至少一種低質特性的低質重油和低質重油原料共混物。與初始原料相比，機會原料通常也具有較低的市場價值（或價格）。

【0037】術語「加氫裂化」和「加氫轉化」是指其主要目的是降低重油原料的沸程並且其中大部分原料轉化成沸程低於最初原料的沸程的產物的工藝。加氫裂化或加氫轉化通常包括將較大的烴分子碎裂成具有較少碳原子數和較高氫碳比的較小分子片段。發生加氫裂化的機理通常涉及在熱碎裂過程中形成烴自由基，接著用氫封端自由基末端或結構部分（moiety）。在加氫裂化期間與烴自由基反應的氫原子或基團可以在活性催化劑位點處或通過活性催化劑位點生成。

【0038】術語「氫化處理」是指其主要目的是從原料中除去諸如硫、氮、氧、鹵化物和痕量金屬的雜質並使烯烴飽和和/或通過使烴自由基與氫反應而穩定烴自由基而不是允許它們與自己反應的操作。主要目的不是改變原料的沸程。氫化處理最經常使用固定床反應器進行，儘管其他加氫處理反應器也可用於氫化處理，其一個例子是沸騰床加氫處理器。

【0039】當然，「加氫裂化」或「加氫轉化」也可涉及從原料中除去硫和氮以及烯烴飽和以及通常與「氫化處理」相關的其他反應。術語「加氫處理」和「加氫轉化」應廣泛指代「加氫裂化」和「氫化處理」過程，它們定義了範圍的相對端，以及在範圍之間的所有。

【0040】術語「加氫裂化反應器」應指在氫氣和加氫裂化催化劑存在下加氫裂化（即降低沸程）原料是主要目的的任何容器。加氫裂化反應器的特徵在於具有能夠引入重油原料和氫的入口，能夠抽取改質的原料或物料的出口和足夠的熱能以形成烴自由基，從而引起較大的烴分子碎裂成較小的分子。加氫裂化反應器的實例包括但不限於淤漿反應器（即兩相的氣-液體系）、沸騰床反應器（即三相的氣-液-固體系）、固定床反應器（即包括在固體非均相催化劑的固定床上方向下滴流或向上流過固體非均相催化劑的固定床的液體進料的三相系統，其中氫通常並流但可能逆流地流向重油）。

【0041】術語「加氫裂化溫度」應指引起重油原料顯著加氫裂化所需的最低溫度。通常，加氫裂化溫度優選落入約 399°C（750°F）至約 460°C（860°F）

的範圍內，更優選在約 418°C (785°F) 至約 443°C (830°F) 的範圍內，最優選在約 421°C (790°F) 至約 440°C (825°F) 的範圍內。

【0042】 術語「氣-液淤漿加氫裂化反應器」應指包括連續液相和氣態分散相的加氫處理反應器，其在液相內形成氣泡的「淤漿」。液相通常包含可包含低濃度分散的金屬硫化物催化劑顆粒的烴原料，並且氣相通常包含氫氣、硫化氫和汽化的低沸點烴產物。液相可以任選地包含供氫溶劑。當固體催化劑與液體和氣體一起使用時，使用術語「氣-液-固三相淤漿加氫裂化反應器」。氣體可能含有氫氣、硫化氫和汽化的低沸點烴產物。術語「淤漿反應器」應廣義地指代兩種類型的反應器（例如具有分散的金屬硫化物催化劑顆粒的那些，具有微米級或更大顆粒狀催化劑的那些以及包括兩者的那些）。

【0043】 術語「固體非均相催化劑」、「非均相催化劑」和「負載型催化劑」是指通常用於沸騰床和固定床加氫處理系統中的催化劑，其包括被設計主要用於加氫裂化、加氫轉化、加氫脫金屬化和/或氫化處理的催化劑。非均相催化劑通常包含：(i) 具有大表面積和相互連接的通道或孔隙的催化劑載體；和(ii) 細粒的活性催化劑顆粒，例如分散在通道或孔隙內的鈷、鎳、鎢和鉬的硫化物。載體的孔隙通常具有有限的尺寸以保持非均相催化劑的機械完整性並防止反應器中的過量細粒的分解和形成。非均相催化劑可以製成圓柱形丸粒、圓柱形擠出物、其它形狀如三葉形、環形、鞍形等，或球形固體。

【0044】 術語「分散的金屬硫化物催化劑顆粒」和「分散的催化劑」應指具有小於 1 μ m（微米），例如直徑小於約 500nm、或直徑小於約 250nm、或直徑小於約 100nm、或直徑小於約 50nm、或直徑小於約 25nm、或直徑小於約 10nm、或直徑小於約 5nm 的細微性的催化劑顆粒。術語「分散的金屬硫化物催化劑顆粒」可以包括分子的或分子級分散的催化劑化合物。術語「分散的金屬硫化物催化劑顆粒」不包括大於 1 μ m 的金屬硫化物顆粒和金屬硫化物顆粒的團聚體。

【0045】 術語「分子級分散的催化劑」應指在烴原料或合適的稀釋劑中

基本上「溶解」或與其他催化劑化合物或分子解離的催化劑化合物。它可以包括非常小的催化劑顆粒，其含有連接在一起的少數催化劑分子（例如 15 個或更少的分子）。

【0046】 術語「殘餘催化劑顆粒」應指當從一個容器轉移到另一個容器時（例如，從加氫處理反應器轉移到分離器和/或其他加氫處理反應器）時與改質的物料一起保留的催化劑顆粒。

【0047】 術語「經調製的原料（conditioned feedstock）」應指這樣的烴原料，催化劑前體已經結合於其中並充分混合，使得在催化劑前體分解並形成活性催化劑時，所述催化劑將包含在原料內原位形成的分散的金屬硫化物催化劑顆粒。

【0048】 當用於描述正在進行或已經進行過加氫處理的原料或所得到的物料或產物時，術語「改質」和「升級」應指原料分子量降低、原料沸程降低、瀝青質濃度降低、烴自由基濃度降低和/或雜質（例如硫、氮、氧氣、鹵化物和金屬）的量減少中的一種或多種。

【0049】 術語「苛刻度（severity）」通常是指在加氫處理期間引入重油中的能量的量，並且通常與加氫處理反應器的操作溫度（即，較高的溫度與較高的苛刻度有關；較低的溫度與較低的苛刻度有關）以及所述溫度暴露的持續時間有關。提高的苛刻度通常增加加氫處理反應器產生的轉化產物的量，包括期望的產物和不期望的轉化產物。期望的轉化產物包括具有降低的分子量、沸點和比重的烴，其可包括最終產物如石腦油、柴油、噴氣燃料、煤油、蠟、燃料油等。其他期望的轉化產物包括可以使用常規精煉和/或蒸餾工藝進一步加工的高沸點烴。不期望的轉化產物包括焦炭、沉積物、金屬和其它固體物料，它們可沉積在加氫處理設備上並引起結垢，例如反應器的內部元件、分離器、篩檢程式、管道、塔、熱交換器，以及非均相催化劑。不期望的轉化產物也可以指蒸餾後殘留的未轉化的渣油，如常壓塔底物（「ATB」）或真空塔底物（「VTB」）。最大限度地減少不期望的轉化產物可降低設備結垢和清理設備

所需的停工。儘管如此，為了使下游分離設備正常工作和/或為了提供用於包含焦炭、沉積物、金屬和其他固體物料的液體傳輸介質，可能存在期望量的未轉化的渣油，否則這些物料可能沉積在設備上並結垢，但它們可以由剩餘的渣油運走。

【0050】 除了溫度，「苛刻度」可以與「轉化率」和「生產量」之一或兩者相關。增加的苛刻度是否涉及增加的轉化率和/或增加的或減少的生產量可能取決於重油原料的質量和/或整個加氫處理系統的質量平衡。例如，在需要將更大量的進料轉化和/或向下游設備提供更大量的物料的情況下，增加的苛刻度可能主要涉及增加的生產量而不必增加轉化分率（fractional conversion）。這可能包括渣油餾分（ATB 和/或 VTB）作為燃料油出售的情況，並且增加轉化率而不增加生產量可能會減少該產物的數量。在希望提高改質物料與渣油餾分的比例的情況下，可能希望主要增加轉化率而不必增加生產量。在引入加氫處理反應器中的重油質量波動的情況下，可能希望選擇性地增加或減少轉化率和生產量中的一種或兩者以保持改質物料與渣油餾分的期望比例和/或正在生產的（多種）最終產物的期望的絕對量。

【0051】 術語「轉化率」和「轉化分率」是指轉化為低沸點和/或低分子量物質的重油的比例，通常以百分比表示。該轉化率表示為被轉化為沸點低於限定的分餾點的產物的初始渣油含量（即沸點大於限定的殘留物分餾點的組分）的百分比。殘留物分餾點的定義可以變化，並且可以標稱包括 524°C（975°F）、538°C（1000°F）、565°C（1050°F）等。可以通過對進料和產物料流進行蒸餾分析來測量，以確定沸點高於限定的分餾點的組分的濃度。餾分轉化表示為 $(F-P)/F$ ，其中 F 是組合的進料流中渣油的量，並且 P 是組合的產物料流中的量，其中進料和產物渣油含量基於相同的分餾點定義。通常基於沸點大於所限定的分餾點的組分的質量來定義渣油的量，但也可以使用體積或莫耳定義。

【0052】 術語「生產量」是指作為時間的函數的引入加氫處理反應器中的進料的量。生產量可用體積表示，如桶/天，或以質量表示，如公噸/小時。在

通常使用中，生產量被定義為僅重油原料本身（例如真空塔底物等）的質量或體積進料速率。該定義通常不包括有時可能包括在加氫轉化單元的總進料中的稀釋劑或其他組分的量，儘管也可以使用包括那些其他組分的定義。

【0053】 「轉化產物的生產率」是絕對比率，可以用體積術語表示，如桶/天，或以質量術語表示，如公噸/小時。不應該將「轉化產物的生產率」與產率或效率混淆，它們有時被錯誤地稱為「比率（rate）」（例如，每單位元進料速率的生產率或每單位轉化進料的生產率）。可以理解的是，轉化產物的初始生產率和轉化產物的增加的生產率的實際數值特定於單個生產設施並取決於該設施的容量。因此，有效的是比較升級前後的所考量的單元或設施的生產率，而不是針對以不同容量建造的不同單元或設施。

【0054】 II、沸騰床加氫處理反應器和系統

【0055】 圖 2A-2D 示意性地描繪了用於加氫處理烴原料例如重油的沸騰床加氫處理反應器和系統的非限制性實例，其可以升級為使用根據本發明的雙催化劑體系。應該理解，示例的沸騰床加氫處理反應器和系統可以包括級間分離、整體氫化處理和/或整體加氫裂化。

【0056】 圖 2A 示意性地示出了由 C-E Lummus 開發的在 LC-精煉加氫裂化系統中使用加氫處理的沸騰床反應器 10。沸騰床反應器 10 包括靠近底部的入口 12，通過該入口引入原料 14 和加壓氫氣 16，和在頂部的出口 18，通過該出口排出加氫處理的物料 20。

【0057】 沸騰床反應器 10 進一步包括包含非均相催化劑 24 的膨脹催化劑區 22，所述非均相催化劑 24 通過液體烴和氣體（示意性地描繪為氣泡 25）向上運動穿過沸騰床反應器 10 而抵抗重力保持在膨脹或流化狀態。膨脹催化劑區 22 的下端由分配器格柵板 26 限定，該分配器格柵板 26 將膨脹催化劑區 22 與位於沸騰床反應器 10 的底部和分配器格柵板 26 之間的下部無非均相催化劑區 28 分開。分配器格柵板 26 被構造成將氫氣和烴均勻地分佈在反應器中並且防止非均相催化劑 24 在重力的作用下落入下部無非均相催化劑區 28 中。膨脹催化

劑區 22 的上端是隨著非均相催化劑 24 達到給定水準的膨脹或分離，當向下的重力開始等於或超過向上移動的原料和氣體穿過沸騰床反應器 10 的上升力時的高度。在膨脹催化劑區 22 上方是上部無非均相催化劑區 30。

【0058】 沸騰床反應器 10 內的烴和其它物料通過位於沸騰床反應器 10 中心的再循環通道 32 從上部無非均相催化劑區 30 連續再循環到下部無非均相催化劑區 28，所述再循環通道 32 連接到沸騰床反應器 10 底部處的沸騰泵 34 上。在再循環通道 32 的頂部是漏斗形的再循環杯 36，通過該再循環杯 36 從上部無非均相催化劑區 30 抽取原料。向下抽取穿過再循環通道 32 的物料進入下部無非均相催化劑區 28，然後向上通過分配器格柵板 26 並進入膨脹催化劑區 22，在那裡它與通過入口 12 進入沸騰床反應器 10 的新加入的原料 14 和氫氣 16 混合。連續再循環混合物料向上通過沸騰床反應器 10 有利地使非均相催化劑 24 在膨脹催化劑區 22 內保持膨脹或流化狀態，使通道（channeling）最小化，控制反應速率，並且將由放熱氫化反應釋放的熱量保持在安全水準。

【0059】 將新鮮的非均相催化劑 24 通過催化劑入口管 38 引入沸騰床反應器 10，例如膨脹催化劑區 22，所述催化劑入口管 38 穿過沸騰床反應器 10 的頂部並直接進入膨脹催化劑區 22。通過催化劑抽取管 40 從膨脹催化劑區 22 抽取廢的非均相催化劑 24，所述催化劑抽取管 40 從膨脹催化劑區 22 的下端通過分配器格柵板 26 和沸騰床反應器 10 的底部。可以理解的是，催化劑抽取管 40 不能區分全廢的催化劑、部分廢掉但是有活性的催化劑和新添加的催化劑，使得通常從沸騰床反應器 10 抽取作為「廢」催化劑的無規分佈的非均相催化劑 24。

【0060】 可以將從沸騰床反應器 10 抽取的改質物料 20 引入分離器 42（例如，熱分離器、級間壓差分離器，或蒸餾塔，例如常壓或真空）中。分離器 42 將一個或多個揮發性餾分 46 與非揮發性餾分 48 分離。

【0061】 圖 2B 示意性地示出了由 Hydrocarbon Research Incorporated 開發並且目前由 Axens 許可的在 H-油加氫裂化系統中使用的沸騰床反應器 110。沸騰床反應器 110 包括入口 112 和出口 118，通過入口 112 引入重油原料 114 和加

壓氫氣 116，通過出口 118 抽取改質物料 120。包括非均相催化劑 124 的膨脹催化劑區 122 由分配器格柵板 126 和上端 129 界定，所述分配器格柵板 126 將膨脹催化劑區 122 與沸騰床反應器 110 的底部和分配器格柵板 126 之間的下部無催化劑區 128 分開，所述上端 129 限定了膨脹催化劑區 122 和上部無催化劑區 130 之間的大致邊界。虛線邊界線 131 示意性地示出了不處於膨脹或流化狀態時的非均相催化劑 124 的大致水準。

【0062】 物料通過連接到位於沸騰床反應器 110 外部的沸騰泵 134 的再循環通道 132 在沸騰床反應器 110 內連續再循環。通過漏斗形再循環杯 136 從上部無催化劑區 130 抽取物料。再循環杯 136 是螺旋形的，這有助於將氫氣泡 125 與再循環物料分離以防止沸騰泵 134 的氣穴現象。再循環物料進入下部無催化劑區 128，在那裡與新鮮原料 114 和氫氣 116 混合，並且混合物向上通過分配器格柵板 126 並進入膨脹催化劑區 122。新鮮非均相催化劑 124 通過催化劑入口管 137 被引入到膨脹催化劑區 122 中，並且通過催化劑排放管 140 從膨脹催化劑區 122 抽取廢非均相催化劑 124。

【0063】 H-油沸騰床反應器 110 和 LC-精煉沸騰床反應器 10 之間的主要區別在於沸騰泵的位置。H-油沸騰床反應器 110 中的沸騰泵 134 位於反應室外部。循環原料通過沸騰床反應器 110 底部的再循環口 141 引入。再循環口 141 包括分配器 143，其有助於均勻分配物料穿過下部無催化劑區 128。改質物料 120 顯示為被送至分離器 142，所述分離器 142 將一個或多個揮發性餾分 146 與非揮發性餾分 148 分離。

【0064】 圖 2C 示意性地說明瞭包含多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統 200。加氫處理系統 200（其一個實例是 LC 精煉加氫處理單元）可以包括串聯的三個沸騰床反應器 210 以改質原料 214。原料 214 與氫氣 216 一起引入到第一沸騰床反應器 210a 中，二者在進入反應器之前都通過相應的加熱器。來自第一沸騰床反應器 210a 的改質物料 220a 與另外的氫氣 216 一起被引入到第二沸騰床反應器 210b 中。來自第二沸騰床反應器 210b 的改質物料 220b 與另外的氫

氣 216 一起被引入到第三沸騰床反應器 210c 中。

【0065】 應該理解的是，一個或多個級間分離器可以任選地插入在第一沸騰床反應器 210a 和第二沸騰床反應器 210b 之間和/或第二沸騰床反應器 210b 和第三沸騰床反應器 210c 之間，以從含有液體烴和殘餘分散的金屬硫化物催化劑顆粒的非揮發性餾分中除去較低沸點的餾分和氣體。可能需要除去低級烷烴，如己烷和庚烷，它們是有價值的燃料產物，但是對於瀝青質來說是不良溶劑。除去多個反應器之間的揮發性物料可提高有價值產物的產量，並增加進料到（多個）下游反應器的烴液體餾分中瀝青質的溶解度。兩者都提高了整個加氫處理系統的效率。

【0066】 來自第三沸騰床反應器 210c 的改質物料 220c 被送至高溫分離器 242a，所述高溫分離器 242a 將揮發性餾分和非揮發性餾分分離。揮發性餾分 246a 通過熱交換器 250，在將氫氣 216 引入第一沸騰床反應器 210a 之前預熱氫氣 216。稍冷卻的揮發性餾分 246a 被送至中溫分離器 242b，該中溫分離器 242b 將剩餘的揮發性餾分 246b 與由於熱交換器 250 冷卻而形成的所得液體餾分 248b 分離。剩餘的揮發性餾分 246b 向下游輸送至低溫分離器 246c 以進一步分離成氣態餾分 252c 和脫氣的液體餾分 248c。

【0067】 來自高溫分離器 242a 的液體餾分 248a 與來自中溫分離器 242b 的所得的液體餾分 248b 一起被輸送至低壓分離器 242d，該低壓分離器 242d 將富氫氣體 252d 與脫氣的液體餾分 248d 分離，然後將脫氣的液體餾分 248d 與來自低溫分離器 242c 的脫氣的液體餾分 248c 混合並分餾成產物。來自低溫分離器 242c 的氣態餾分 252c 被淨化成廢氣、吹掃氣和氫氣 216。氫氣 216 被壓縮，與補充氫氣 216a 混合，並且要麼是通過熱交換器 250 並與原料 214 一起被引入第一沸騰床反應器 210a 中，要麼是被直接引入第二沸騰床反應器 210b 和第三沸騰床反應器 210c 中。

【0068】 圖 2D 示意性地示出了包括多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統 200，類似於圖 2C 所示的系統，但示出了插入第二沸騰床反應器 210b

和第三沸騰床反應器 210c 之間的級間分離器 221（儘管級間分離器 221 可以插入在第一沸騰床反應器 210a 和第二沸騰床反應器 210b 之間）。如所示的，來自第二級反應器 210b 的流出物進入級間分離器 221，其可以是高壓高溫分離器。來自級間分離器 221 的液體餾分與來自管線 216 的一部分再循環氫氣合併，然後進入第三級反應器 210c。來自級間分離器 221 的蒸氣餾分繞過第三級反應器 210c，與來自第三級反應器 210c 的流出物混合，然後進入高壓高溫分離器 242a。

【0069】 這允許在前兩級反應器中形成的更輕、更飽和的組分繞過第三級反應器 210c。其優點是（1）第三級反應器的蒸汽負荷降低，這增加了用於轉化剩餘重質組分的第三級反應器的體積利用率，以及（2）「反溶劑」組分（飽和物）的濃度降低，所述「反溶劑」組分可以在第三級反應器 210c 中使瀝青質不穩定。

【0070】 在優選的實施方案中，構造和操作加氫處理（hydroprocessing）系統以促進加氫裂化反應，而不僅僅是氫化處理（hydrotreating），氫化處理是加氫處理的較不嚴重的形式。加氫裂化涉及碳-碳分子鍵的斷裂，例如降低較大烴分子的分子量和/或芳族化合物的開環。另一方面，氫化處理主要涉及不飽和烴的加氫，其中碳-碳分子鍵最少斷裂或沒有斷裂。為了促進加氫裂化而不僅僅是氫化處理反應，（多個）加氫處理反應器優選在約 750°F（399°C）至約 860°F（460°C）的範圍內的溫度下操作，更優選在約 780°F（416°C）至約 830°F（443°C）的範圍內，優選地在約 1000psig（6.9MPa）至約 3000psig（20.7MPa）的壓力下操作，更優選在約 1500psig（10.3MPa）至約 2500psig（17.2MPa）的範圍內，並且優選以在約 0.05hr⁻¹ 至約 0.45hr⁻¹ 的範圍內的空間速度（例如液時空速或 LHSV，其定義為每小時進料體積與反應器體積的比率）操作，更優選在約 0.15hr⁻¹ 至約 0.35hr⁻¹ 的範圍內。加氫裂化和氫化處理之間的差異也可以用渣油轉化率表示（其中加氫裂化導致較高沸點到較低沸點烴的實質轉化，氫化處理則不）。本文公開的加氫處理系統可以導致在約 40% 至約 90%，優選約 55% 至約 80% 範圍內的渣油轉化率。由於不同原料之間加工難度的差異，優選的轉化範

圍通常取決於原料的類型。典型地，與進行升級以使用本文所公開的雙催化劑體系之前操作沸騰床反應器相比，轉化率將高至少約 5%，優選高至少約 10%。

【0071】 III、升級的沸騰床加氫處理反應器

【0072】 圖 3A、圖 3B、圖 3C 和圖 3D 是說明用於升級沸騰床反應器以使用雙催化劑體系並產生更少結垢沉積物的示例性方法的流程圖。

【0073】 圖 3A 更具體地示出了一種方法，其包括：（A）首先使用非均相催化劑操作沸騰床反應器，以在初始條件下對重油進行加氫處理，並以給定的速率產生沉積物並引起結垢；（B）向沸騰床反應器中加入或原位形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒以形成具有雙催化劑體系的升級的反應器；和（C）使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生比初始操作沸騰床反應器時更少的結垢沉積物。

【0074】 根據一些實施方案，當在初始條件下初始操作沸騰床反應器時使用的非均相催化劑是通常用於沸騰床反應器系統的市售可得的催化劑。為了使效率最大化，初始反應器條件有利地處於使沉積物形成和設備結垢維持在可接受水準內的程度。因此，在不升級沸騰反應器以使用雙催化劑體系的情況下增加沉積物形成（絕對生產率和/或至少一個工藝料流中的沉積物的 wt% 增加）可能因此導致設備結垢增加，否則將需要更頻繁的停工和清理加氫處理反應器和相關設備如管道、塔、加熱器、熱交換器、非均相催化劑和/或分離設備。

【0075】 為了產生較少的結垢沉積物，例如通過增加轉化產物的生產率和/或沉積物生產率和/或至少一個工藝料流中的沉積物濃度（例如通過增加反應器苛刻度和/或轉化產物的生產率）而不增加設備結垢和不需要更頻繁的停工和維護，將沸騰床反應器升級為使用包含非均相催化劑和分散的金屬硫化物催化劑顆粒的雙催化劑體系。操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物可涉及與在初始條件下操作時相比以增加的轉化率和/或增加的生產量進行操作。兩者通常都涉及在升高的溫度下操作升級的反應器，並增加沉積物產量和設備結垢速率。然而，當在工藝料流中以給定速率或 wt% 產生沉積物時，產生較少

的結垢沉積物導致較少的設備結垢以及較低的停工和清理頻率。

【0076】 在一個實踐中，一種升級包括一個或多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法包括：（1）使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，所述初始條件包括轉化產物的初始生產率，初始沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，以及設備結垢初始速率；（2）此後，升級沸騰床反應器以使用由分散的金屬硫化物催化劑顆粒和非均相催化劑組成的雙催化劑體系進行操作；和（3）使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物，與在初始條件下操作沸騰床反應器時相比，在給定的沉積物生產率和/或濃度下導致更少的設備結垢。

【0077】 在一個實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以與在初始條件下操作時的轉化產物的初始生產率相同或相似的速率生產轉化產物；（ii）與在初始條件下操作時的初始沉積物生產率和/或濃度相比，以降低的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物；和（iii）與在初始條件下操作時的設備結垢初始速率相比，以降低的速率發生設備結垢，並且其中設備結垢速率的降低程度大於沉積物生產率和/或濃度的降低。

【0078】 在另一個實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以比在初始條件下操作時的轉化產物的初始生產率高的速率生產轉化產物；（ii）以不高於在初始條件下操作時的初始沉積物生產率和/或濃度的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物；和（iii）與在初始條件下操作時的設備結垢初始速率相比，以降低的速率發生設備結垢。

【0079】 在又一個實施方案中，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物包括：（i）以比在初始條件下操作時的轉化產物的初始生產率高的速率生產轉化產物；（ii）以比在初始條件下操作時的初始沉積物生產率和/或濃度高的速率和/或濃度產生沉積物；和（iii）以不高於在初始條件下操作時的設備結垢初始速率的速率發生設備結垢。

【0080】 在一個實施方案中，當使用雙催化劑體系操作升級沸騰床反應器時，轉化產物的生產率通過以下中的至少一種來提高：（i）在與初始條件下操作時相同或相似的生產量下具有更高的溫度和更高的轉化率；（ii）在與初始條件下操作時相同或相似的轉化率下具有更高的溫度和更高的生產量；或（iii）比在初始條件下操作時具有更高的溫度、更高的生產量和更高的轉化率。在一些實施方案中，當操作升級的沸騰床反應器時，生產量可以比在初始條件下操作時增加至少 2.5%、至少 5%、至少 10%或至少 20%。在一些實施方案中，當操作升級的沸騰床反應器時，轉化率可以比在初始條件下操作時增加至少 2.5%、至少 5%、至少 7.5%、至少 10%或至少 15%。在一些實施方案中，當操作升級的沸騰床反應器時，溫度可以比在初始條件下操作時增加至少 2.5°C、至少 5°C、至少 7.5°C或至少 10°C。

【0081】 在一些實施方案中，在升級沸騰床反應器以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率和/或濃度相比，沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度得以保持或增加，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率減少至少 5%、25%、50%或 75%。在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率相比，沉積物生產率增加至少 2%、10%、20%或 33%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率得以維持或減少。在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物濃度相比，工藝料流中的沉積物濃度增加至少 2%、10%、20%或 33%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率得以維持或減少。在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物生產率相比，沉積物生產率降低至少 2%、10%、30%或 50%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率減少了甚至更大的百分比。在一些實施方案中，在進行升級以使用雙催化劑體系後，與初始沉積物濃度相比，工藝料流中的沉積物濃度降低至少 2%、10%、30%或 50%，並且與設備結垢初始速率相比，設備結垢速率減少了甚至更大的百分比。

【0082】 圖 3B 是說明用於升級沸騰床反應器以將設備結垢降低至比沉積

物產量降低更大的程度的示例性方法的流程圖，這是圖 3A 中所示的方法的實施方案。圖 3B 更具體地示出了一種方法，其包括：（A）首先使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，從而以給定的速率或工藝料流中的濃度產生沉積物並引起設備以給定的速率結垢；（B）向沸騰床反應器中加入或原位形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒以形成具有雙催化劑體系的升級的反應器；和（C）使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器以降低沉積物生產率和/或濃度，並且使設備結垢速率降低比沉積物生產率或濃度的降低百分比更大的百分比。

【0083】 在一個實踐中，一種升級包括一個或多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法包括：（1）使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，所述初始條件包括初始沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，以及設備結垢初始速率；（2）此後，升級沸騰床反應器以使用由分散的金屬硫化物催化劑顆粒和非均相催化劑組成的雙催化劑體系進行操作；和（3）使用雙催化劑系統操作升級的沸騰床反應器，具有降低的沉積物生產率和/或濃度以及降低的設備結垢速率，其降低程度大於沉積物生產率和/或濃度的降低。在一些實施方案中，操作升級的沸騰床反應器包括與初始沉積物生產率和/或濃度相比將沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度降低至少 2%、10%、30%或 50%，並且與設備結垢初始速率相比，將設備結垢速率降低至少 5%、25%、50%或 75%。

【0084】 圖 3C 是說明用於升級沸騰床反應器以在相似的沉積物產量下減少設備結垢的示例性方法的流程圖，這是圖 3A 中所示的方法的實施方案。圖 3C 更具體地示出了一種方法，其包括：（A）首先使用非均相催化劑操作沸騰床反應器，以在初始條件下對重油進行加氫處理，從而以給定的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物並引起設備以給定的速率結垢；（B）向沸騰床反應器中加入或原位形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒以形成具有雙催化劑體系的升級的反應器；和（C）以相同或相似的沉積物生產率和/或濃度和較低的設備結

垢速率，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器。

【0085】 在一個實踐中，一種升級包括一個或多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統以產生更少的結垢沉積物的方法包括：（1）使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，所述初始條件包括初始沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，以及設備結垢初始速率；（2）此後，升級沸騰床反應器以使用由分散的金屬硫化物催化劑顆粒和非均相催化劑組成的雙催化劑體系進行操作；和（3）使用雙催化劑系統，以相同或相似的沉積物生產率和/或濃度以及降低的設備結垢速率操作升級的沸騰床反應器。在一些實施方案中，操作升級的沸騰床反應器包括與設備結垢初始速率相比，降低設備結垢速率至少 5%、25%、50% 或 75%。

【0086】 圖 3D 是說明用於升級沸騰床反應器以增加沉積物產量而不增加設備結垢速率的示例性方法的流程圖，這是圖 3A 所示方法的實施方案。圖 3D 更具體地示出了一種方法，其包括：（A）首先使用非均相催化劑操作沸騰床反應器，以在初始條件下對重油進行加氫處理，從而以給定的速率和/或工藝料流中的濃度產生沉積物並引起設備以給定的速率結垢；（B）向沸騰床反應器中加入或原位形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒以形成具有雙催化劑體系的升級的反應器；和（C）以更高的沉積物生產率和/或濃度而不增加設備結垢速率，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器。

【0087】 在一個實踐中，一種升級包括一個或多個沸騰床反應器的沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法包括：（1）使用非均相催化劑操作沸騰床反應器以在初始條件下對重油進行加氫處理，所述初始條件包括初始沉積物生產率和/或工藝料流中的濃度，以及設備結垢初始速率；（2）此後，升級沸騰床反應器以使用由分散的金屬硫化物催化劑顆粒和非均相催化劑組成的雙催化劑體系進行操作；和（3）使用雙催化劑系統，以更高的沉積物生產率和/或濃度以及更低的設備結垢速率操作升級的沸騰床反應器。在一些實施方案中，操作升級的沸騰床反應器包括與初始沉積物生產率和/或濃度相比，將沉積

物生產率和/或工藝料流中的沉積物濃度增加至少 2%、10%、20%或 33%。

【0088】 分散的金屬硫化物催化劑顆粒可以單獨生成，然後在形成雙催化劑體系時加入沸騰床反應器中。備選地或另外地，至少一部分分散的金屬硫化物催化劑顆粒可以在沸騰床反應器內原位生成。

【0089】 在一些實施方案中，分散的金屬硫化物催化劑顆粒有利地在整個重油原料內原位形成。這可以通過以下步驟完成：首先將催化劑前體與整個重油原料混合以形成經調製的原料，然後加熱經調製的原料以分解催化劑前體並引起或使催化劑金屬與重油中的和/或添加至重油的硫和/或含硫分子反應以形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒。

【0090】 該催化劑前體可以是油溶性的並具有在約 100°C (212°F) 至約 350°C (662°F) 範圍內、或在約 150°C (302°F) 至約 300°C (572°F) 的範圍內、或在約 175°C (347°F) 至約 250°C (482°F) 的範圍內的分解溫度。催化劑前體的實例包括有機金屬配合物或化合物，更具體地說是過渡金屬和有機酸的油溶性化合物或配合物，其分解溫度或範圍足夠高以避免在適當的混合條件下與重油原料混合時的大量分解。當將催化劑前體與烴油稀釋劑混合時，有利的是將稀釋劑保持在這樣的溫度下，低於該溫度催化劑前體發生顯著分解。在本公開之後，本領域技術人員可以選擇混合溫度曲線，其導致在形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒之前選定的前體組合物均質混合而不大量分解。

【0091】 催化劑前體的實例包括但不限於 2-乙基己酸鋁、辛酸鋁、環烷酸鋁、環烷酸鈆、辛酸鈆、六羰基鋁、六羰基鈆和五羰基鐵。其他催化劑前體包括包含多個陽離子鋁原子和多個具有至少 8 個碳原子的羧酸根陰離子並且是 (a) 芳族、(b) 脂環族或 (c) 支鏈的、不飽和和脂肪族化合物中的至少一種的鋁鹽。舉例來說，每個羧酸根陰離子可具有 8 至 17 個碳原子或 11 至 15 個碳原子。符合至少一種前述類型的羧酸根陰離子的實例包括由選自 3-環戊基丙酸、環己烷丁酸、聯苯-2-羧酸、4-庚基苯甲酸、5-苯基戊酸、香葉酸 (3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸) 及其組合的羧酸衍生的羧酸根陰離子。

【0092】 在其他實施方案中，用於製備油溶性熱穩定的鉬催化劑前體化合物的羧酸根陰離子從選自 3-環戊基丙酸、環己烷丁酸、聯苯-2-羧酸、4-庚基苯甲酸、5-苯基戊酸、香葉酸（3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸）、10-十一碳烯酸、十二烷酸及其組合的羧酸衍生。已經發現使用衍生自前述羧酸的羧酸根陰離子製備的鉬催化劑前體具有改善的熱穩定性。

【0093】 具有較高熱穩定性的催化劑前體可具有高於 210°C、高於約 225°C、高於約 230°C、高於約 240°C、高於約 275°C 或高於約 290°C 的第一分解溫度。此類催化劑前體可具有高於 250°C、或高於約 260°C、或高於約 270°C、或高於約 280°C、或高於約 290°C、或高於約 330°C 的峰值分解溫度。

【0094】 在本公開之後，本領域技術人員可以選擇混合溫度曲線，其導致在形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒之前選定的前體組合物均質混合而不大量分解。

【0095】 儘管將催化劑前體組合物與重油原料直接共混在本發明的範圍內，但在這種情況下必須小心地將組分混合足夠的時間以在前體組合物已經發生大量分解之前在原料內充分混合前體組合物。例如，授予給 Cyr 等人的美國專利號 5578197 描述了一種方法，該申請的公開通過引用併入本文，通過該方法 2-乙基己酸鉬與瀝青真空塔殘油混合 24 小時，然後將所得混合物在反應容器中加熱以形成催化劑化合物並實現加氫裂化（參見第 10 欄第 4-43 行）。儘管在測試環境中混合 24 小時可能完全可以接受，如此長的混合時間可能使某些工業操作過於昂貴。為了確保催化劑前體在加熱以形成活性催化劑之前在重油內充分混合，在加熱經調製的原料之前通過不同的混合裝置進行一系列混合步驟。這些可包括一個或多個低剪切連續混合器（in-line mixer），隨後是一個或多個高剪切混合器，然後是緩衝（surge）容器和泵循環（pump-around）系統，隨後是用於在將進料流引入加氫處理反應器之前加壓進料流的一個或多個多級高壓泵。

【0096】 在一些實施方案中，在進入加氫處理反應器之前，使用加熱裝

置將經調製的原料預加熱，以便在重油內原位形成至少一部分分散的金屬硫化物催化劑顆粒。在其他實施方案中，在加氫處理反應器中加熱或進一步加熱經調製的原料以便在重油內原位形成至少一部分分散的金屬硫化物催化劑顆粒。

【0097】 在一些實施方案中，分散的金屬硫化物催化劑顆粒可以以多步驟工藝形成。例如，可以將油溶性催化劑前體組合物與烴稀釋劑預混合以形成稀釋的前體混合物。合適的烴稀釋劑的實例包括但不限於減壓瓦斯油（其通常具有 360-524°C (680-975°F) 的標稱沸程），淨析油或循環油（其通常具有 360°-550°C）（680-1022°F）的標稱沸程），和瓦斯油（其通常具有 200°-360°C（392-680°F）的標稱沸程），一部分重油原料，和在高於約 200°C 的溫度下標稱沸騰的其它烴。

【0098】 用於製備稀釋的前體混合物的催化劑前體與烴油稀釋劑的比例可以在約 1:500 至約 1:1 的範圍內、或在約 1:150 至約 1:2 的範圍內、或在約 1:100 至約 1:5（例如，1:100、1:50、1:30 或 1:10）的範圍內。

【0099】 催化劑金屬（例如鉬）在稀釋的前體混合物中的量優選為稀釋的前體混合物重量的約 100ppm 至約 7000ppm，更優選為稀釋的前體混合物重量的約 300ppm 至約 4000ppm。

【0100】 在大部分催化劑前體組合物分解的溫度以下，催化劑前體有利地與烴稀釋劑混合。該混合可以在約 25°C（77°F）至約 250°C（482°F）範圍內的溫度下進行、或在約 50°C（122°F）至約 200°C（392°F）的範圍內、或在約 75°C（167°F）至約 150°C（302°F）的範圍內，以形成稀釋的前體混合物。形成稀釋的前體混合物時的溫度可取決於使用的催化劑前體的分解溫度和/或其他特性和/或烴稀釋劑的特性，例如粘度。

【0101】 催化劑前體優選與烴油稀釋劑混合約 0.1 秒至約 5 分鐘、或約 0.5 秒至約 3 分鐘、或約 1 秒至約 1 分鐘的時間。實際的混合時間至少部分地取決於溫度（即其影響流體粘度）和混合強度。混合強度至少部分地取決於級數目，例如對於連續靜態分流混合器（in-line static mixer）來說。

【0102】 將催化劑前體與烴稀釋劑預混合以形成稀釋的前體混合物，然後將其與重油原料混合，這大大有助於將催化劑前體在原料內充分且均質共混，特別是在大規模工業操作所需的相對短的時間內。形成稀釋的前體混合物通過以下方式縮短了總體混合時間：（1）減少或消除更極性的催化劑前體和更疏水性的重油原料之間的溶解度差異，（2）減少或消除催化劑前體和重油原料之間的流變學差異，和/或（3）分散催化劑前體分子以在烴稀釋劑內形成更易於分散在重油原料內的溶質。

【0103】 然後將稀釋的前體混合物與重油原料合併並以一定的方式充分混合足夠的時間，以使得催化劑前體分散在整個原料中以形成經調製的原料，其中催化劑前體在熱分解和形成活性金屬硫化物催化劑顆粒之前在重油內充分混合。為了獲得催化劑前體在重油原料內的充分混合，將稀釋的前體混合物和重油原料有利地混合在約 0.1 秒至約 5 分鐘的範圍內、或在約 0.5 秒至約 3 分鐘的範圍內、或在約 1 秒至約 3 分鐘的範圍內的時間。增加混合過程的劇烈程度和/或剪切能量通常會減少實現充分混合所需的時間。

【0104】 可用於實現催化劑前體和/或稀釋的前體混合物與重油的充分混合的混合裝置的實例包括但不限於高剪切混合，例如在以下裝置中產生的混合：具有螺旋槳或渦輪葉輪的容器；多個靜態連續混合器（static in-line mixer）；多個靜態連續混合器與連續（in-line）高剪切混合器相結合；多個靜態連續混合器與連續高剪切混合器以及隨後的緩衝容器相結合；上述組合，接著是一個或多個多級離心泵；和一個或多個多級離心泵。根據一些實施方案，可以使用具有多個室的高能量泵來進行連續混合而不是分批式混合，在其中催化劑前體組合和重油原料作為泵送過程本身的一部分被攪拌和混合。上述混合裝置也可以用於上面討論的預混合過程，其中催化劑前體與烴稀釋劑混合形成催化劑前體混合物。

【0105】 在室溫下為固體或極其粘稠的重油原料的情況下，可有利地加熱這些原料以使其軟化並產生具有足夠低粘度的原料，從而允許油溶性催化劑前

體良好地混入原料組合物中。通常，降低重油原料的粘度將減少將油溶性前體組合物在原料內充分和均質混合所需的時間。

【0106】 重油原料和催化劑前體和/或稀釋的前體混合物有利地在約 25°C (77°F) 至約 350°C (662°F) 範圍內的溫度下混合、或在約 50°C (122°F) 至約 300°C (572°F) 的範圍內、或在約 75°C (167°F) 至約 250°C (482°F) 的範圍內，以獲得經調製的原料。

【0107】 在催化劑前體與重油原料直接混合而不首先形成稀釋的前體混合物的情況下，可能有利的是將催化劑前體和重油原料在低於大部分催化劑前體組合物分解時的溫度的溫度下混合。然而，在催化劑前體與烴稀釋劑預混合以形成稀釋的前體混合物（其隨後與重油原料混合）的情況下，可能可允許的是重油原料處於或高於催化劑前體的分解溫度。這是因為烴稀釋劑遮罩單個催化劑前體分子並防止它們團聚形成較大的顆粒，在混合過程中使催化劑前體分子暫時與來自重油的熱隔離，並促進催化劑前體分子再分解以釋放金屬前充分快速地分散在整個重油中。另外，可能需要額外加熱原料以從重油中的含硫分子中釋放硫化氫，以形成金屬硫化物催化劑顆粒。以這種方式，催化劑前體的逐漸稀釋允許在重油原料中的高分散度，導致形成高度分散的金屬硫化物催化劑顆粒，即使原料處於高於催化劑前體的分解溫度的溫度下。

【0108】 在催化劑前體在整個重油中充分混合以得到經調製的原料之後，將該組合物加熱以引起催化劑前體分解以從其中釋放出催化劑金屬，引起或允許其與重油內和/或添加到重油中的硫反應，並形成活性金屬硫化物催化劑顆粒。來自催化劑前體的金屬最初可以形成金屬氧化物，然後其與重油中的硫反應以產生形成最終活性催化劑的金屬硫化物化合物。在重油原料包含足量或過量的硫的情況下，最終的活化的催化劑可以通過將重油原料加熱到足以從其中釋放硫的溫度而原位形成。在一些情況下，可以在與前體組合物發生分解的溫度相同的溫度下釋放硫。在其他情況下，可能需要進一步加熱至更高的溫度。

【0109】 如果催化劑前體在整個重油中充分混合，則至少大部分釋放的金屬離子將被充分遮蔽或與其他金屬離子隔離，從而它們可以在與硫反應以形成金屬硫化物化合物時形成分子分散的催化劑。在某些情況下，可能發生微小的團聚，產生膠態尺寸的催化劑顆粒。但是，據信在催化劑前體熱分解之前注意在整個原料中充分混合催化劑前體可以產生單個的催化劑分子而不是膠態顆粒。將催化劑前體與原料簡單混合，儘管未能充分混合，通常會引起形成微米尺寸或更大的大團聚金屬硫化物化合物。

【0110】 為了形成分散的金屬硫化物催化劑顆粒，將經調製的原料加熱到在約 275°C (527°F) 至約 450°C (842°F) 範圍內的溫度、或在約 310°C (590°F) 至約 430°C (806°F) 的範圍內、或在約 330°C (626°F) 至約 410°C (770°F) 的範圍內。

【0111】 由分散的金屬硫化物催化劑顆粒提供的催化劑金屬的初始濃度可以在重油原料重量的約 1ppm 至約 500ppm 的範圍內、或在約 5ppm 至約 300ppm 的範圍內、或在約 10ppm 至約 100ppm 的範圍內。隨著揮發性餾分從渣油餾分中除去，催化劑可能變得更濃。

【0112】 在重油原料包含大量瀝青質分子的情況下，分散的金屬硫化物催化劑顆粒可優先與瀝青質分子締合或保持緊密接近。瀝青質分子可對金屬硫化物催化劑顆粒具有更大的親和力，因為瀝青質分子通常比重油中包含的其它烴更親水且疏水性更低。因為金屬硫化物催化劑顆粒趨勢於非常親水，所以單個顆粒或分子將趨勢於朝向重油原料內更親水的部分或分子遷移。

【0113】 儘管金屬硫化物催化劑顆粒的高度極性的性質引起或允許它們與瀝青質分子締合，但是高度極性的催化劑化合物與疏水性重油之間通常的不相容性，使得在分解和形成活性催化劑顆粒之前需要將催化劑前體組合物在重油內進行上述的均質或充分地混合。因為金屬催化劑化合物是高度極性的，所以如果直接添加到重油中則它們不能有效地分散在其中。實際上，形成較小的

活性催化劑顆粒導致更多數量的催化劑顆粒，它們在整個重油中提供更均勻分佈的催化劑位點。

【0114】 IV、升級的沸騰床反應器

【0115】 圖 4 示意性地示出了可用於所公開的方法和系統的示例的升級的沸騰床加氫處理系統 400。沸騰床加氫處理系統 400 包括升級的沸騰床反應器 430 和熱分離器 404（或其他分離器，諸如蒸餾塔）。為了產生升級的沸騰床反應器 430，首先將催化劑前體 402 與烴稀釋劑 404 在一個或多個預混合器 406 中預混，以形成催化劑前體混合物 409。將催化劑前體混合物 409 添加到原料 408 中並與原料在一個或多個混合器 410 中共混，以形成經調製的原料 411。將經調製的原料送入帶有泵循環 414 的緩衝容器 412 中以引起催化劑前體在經調製的原料內的進一步混合和分散。

【0116】 來自緩衝容器 412 的經調製的原料通過一個或多個泵 416 加壓，經過預熱器 418，並與加壓氫氣 420 一起通過位於沸騰床反應器 430 底部處或附近的入口 436 進入沸騰床反應器 430。沸騰床反應器 430 中的重油物料 426 含有分散的金屬硫化物催化劑顆粒，其被示意性地描繪為催化劑顆粒 424。

【0117】 重油原料 408 可以包含任何期望的化石燃料原料和/或其餾分，包括但不限於重質原油、油砂瀝青、原油桶部餾分的底物、常壓塔底物、真空塔底物、煤焦油、液化煤和其他渣油餾分中的一種或多種。在一些實施方案中，重油原料 408 可以包含顯著比例的高沸點烴（即標稱地等於或高於 343°C（650°F），更特別是標稱等於或高於約 524°C（975°F））和/或瀝青質。瀝青質是複雜的烴分子，包括相對低的氫碳比，這是大量稠合的芳族和環烷烴環與鏈烷烴側鏈的結果（參見圖 1）。由稠合的芳族和環烷烴環組成的片由諸如硫或氮的雜原子和/或聚亞甲基橋、硫醚鍵和鈮和鎳配合物結合在一起。該瀝青質餾分還含有比原油或其餘的減壓渣油更高含量的硫和氮，還含有更高濃度的碳形成化合物（即形成焦炭前體和沉積物的化合物）。

【0118】 沸騰床反應器 430 還包括含非均相催化劑 444 的膨脹催化劑區 442。下部無非均相催化劑區 448 位於膨脹催化劑區 442 下方，而上部無非均相催化劑區 450 位於膨脹催化劑區 442 上方。分散的金屬硫化物催化劑顆粒 424 分散在沸騰床反應器 430 內的整個物料 426 內，包括膨脹催化劑區 442、下部無非均相催化劑區 448、上部無非均相催化劑區 450、再循環通道 452，由此可用於在升級以包括雙催化劑體系之前在構成沸騰床反應器中的無催化劑區的區域內促進改質反應。

【0119】 為了促進加氫裂化而不僅僅是氫化處理反應，（多個）加氫處理反應器優選在約 750°F（399°C）至約 860°F（460°C）的範圍內的溫度下操作，更優選在約 780°F（416°C）至約 830°F（443°C）的範圍內，優選地在約 1000psig（6.9MPa）至約 3000psig（20.7MPa）的壓力下操作，更優選在約 1500psig（10.3MPa）至約 2500psig（17.2MPa）的範圍內，並且優選以在約 0.05hr⁻¹至約 0.45hr⁻¹的範圍內的空間速度（LHSV）下操作，更優選在約 0.15hr⁻¹至約 0.35hr⁻¹的範圍內。加氫裂化和氫化處理之間的差異也可以用渣油轉化率表示（其中加氫裂化導致較高沸點到較低沸點烴的實質轉化，加氫處理則不）。本文公開的加氫處理系統可以導致約 40%至約 90%，優選約 55%至約 80%範圍內的渣油轉化率。由於不同原料之間加工難度的差異，優選的轉化範圍通常取決於原料的類型。典型地，與進行升級以使用本文所公開的雙催化劑體系之前操作沸騰床反應器相比，轉化率將高至少約 5%，優選高至少約 10%。

【0120】 沸騰床反應器 430 內的物料 426 通過連接到沸騰泵 454 的再循環通道 452 從上部無非均相催化劑區 450 連續再循環到下部無非均相催化劑區 448。在再循環通道 452 的頂部是漏斗形的再循環杯 456，通過該再循環杯 456 從上部無非均相催化劑區 450 中抽取物料 426。再循環物料 426 與新鮮調製的原料 411 和氫氣 420 共混。

【0121】 新鮮的非均相催化劑 444 通過催化劑入口管 458 引入沸騰床反應器 430 中，並且廢的非均相催化劑 444 通過催化劑抽取管 460 抽出。儘管催化劑

抽取管 460 不能區分全廢的催化劑、部分廢但是有活性的催化劑和新鮮催化劑，分散的金屬硫化物催化劑顆粒 424 的存在在膨脹催化劑區 442、再循環通道 452，以及下部無非均相催化劑區 448 和上部無非均相催化劑區 450 內提供了額外的催化活性。在非均相催化劑 444 外部向烴中加入氫使沉積物和焦炭前體的形成最小化，沉積物和焦炭前體的形成通常導致非均相催化劑的失去活性。

【0122】 沸騰床反應器 430 還包括位於或靠近頂部的出口 438，通過該出口 438 抽取經轉化的物料 440。轉化的物料 440 被引入熱分離器或蒸餾塔 404 中。熱分離器或蒸餾塔 404 將從熱分離器 404 的頂部抽取的一種或多種揮發性餾分 405 與從熱分離器或蒸餾塔 404 的底部抽取的渣油餾分 407 分離。渣油餾分 407 包含殘留的金屬硫化物催化劑顆粒，其示意性地描繪為催化劑顆粒 424。如果需要，可以將至少一部分渣油餾分 407 再循環回沸騰床反應器 430 以形成部分進料並且提供額外的金屬硫化物催化劑顆粒。替代地，渣油餾分 407 可以使用下游處理設備如另一個沸騰床反應器進一步處理。在這種情況下，熱分離器 404 可以是級間分離器。

【0123】 在一些實施方案中，在使用雙催化劑體系的同時操作升級的沸騰床反應器以產生更少的結垢沉積物導致在任何給定的沉積物生產率和/或濃度下設備結垢減少。

【0124】 例如，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致為了清理而停工熱交換器的頻率等於或小於初始操作沸騰床反應器時的頻率。

【0125】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致為了清理而停工常壓和/或真空蒸餾塔的頻率等於或小於初始操作沸騰床反應器時的頻率。

【0126】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致篩檢程式和粗濾器（strainers）更換或清理的頻率等於或小於初始操作沸騰床反應器時的頻率。

【0127】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致切換到備用熱交換器的頻率等於或小於初始操作沸騰床反應器時的頻率。

【0128】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致與最初操作沸騰床反應器時相比降低設備表面溫度的速率降低，所述設備選自熱交換器、分離器或蒸餾塔中的一種或多種。

【0129】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致與初始操作沸騰床反應器時相比爐管金屬溫度升高的速率降低。

【0130】 另外或備選地，使用雙催化劑體系操作升級的沸騰床反應器時的設備結垢的速率，可導致與初始操作沸騰床反應器時相比，增加熱交換器的計算抗結垢因素的速率降低。

【0131】 在一些實施方案中，使用雙催化劑體系時操作升級的沸騰床反應器可能導致沉積物生產率和/或濃度等於、小於或大於初始操作沸騰床反應器時。在一些實施方案中，沉積物濃度可以基於以下中的一個或多個中的沉積物測量：（1）常壓塔底產物；（2）真空塔底產物；（3）來自熱低壓分離器的產物；或（4）在添加瀝青稀釋油之前或之後的燃料油產物。

【0132】 V、實驗研究和結果

【0133】 以下試驗研究展示了當加氫處理重油時將沸騰床反應器升級為使用由非均相催化劑和分散的金屬硫化物催化劑顆粒組成的雙催化劑體系的效果和優點。使用市售沸騰床單元進行比較研究，並證明在升級的沸騰床加氫處理系統中使用雙催化劑系統產生更少的結垢沉積物。用於實例的單元是三級沸騰床單元。由於市售單元操作的專有性質，以相對而非絕對的方式提供指令引數。

【0134】 重質真空瓦斯油可用作烴稀釋劑以分散催化劑前體並形成前體混合物，然後將其加入重油原料並與其混合以形成經調製的原料。將一定量的

催化劑前體與一定量的烴稀釋劑混合形成一定量的催化劑前體混合物，然後可將其與重油原料混合，以實現分散的催化劑在經調製的原料中的目標負載量。作為說明，當期望在經調製的原料中有 30ppm 分散的金屬硫化物催化劑的目標負載量（其中負載量基於金屬濃度表示）時，可以製備具有 3000ppm 濃度金屬的催化劑前體混合物。高剪切混合容器可用於將由烴稀釋劑和催化劑前體（例如，2-乙基己酸鉬）組成的前體混合物與重油原料共混以形成經調製的原料。通過首先將催化劑前體與烴稀釋劑預混以形成前體混合物可以實現適當的共混。

【0135】 如上所述，以下實施例在市售沸騰床單元中進行。用於實例的單元是三級沸騰床單元。由於市售單元操作的專有性質，以相對的方式提供指令引數。

【0136】 對比例 1

【0137】 對比例 1 的市售沸騰床單元在基線條件下操作，不使用用於形成雙催化劑體系的分散金屬硫化物顆粒的分散催化劑添加劑。僅使用標準量的市售非均相的負載型沸騰床催化劑來處理重油進料。沸騰床反應器在基線溫度下操作，其中所有三個反應器級在相同的加權平均床溫（WABT）下操作。工藝進料是基於 538°C（1000°F）真空分餾點的烏拉爾減壓渣油，並且該單元以基本進料速率操作，通常表示為液時空速（LHSV），其被定義為體積進料速率除以熱反應器體積。

【0138】 在上述基礎條件下，達到了渣油轉化率的基礎水準，其中轉化率基於 538°C+減壓渣油餾分確定。在離開反應器系統之後，轉化的反應器流出物經過一系列分離進行處理，包括常壓蒸餾和真空蒸餾，導致真空塔底產物（VTB）的回收。使用 IP-375 方法在該 VTB 產物中測量基線沉積物濃度。

【0139】 在對比例 1 的基線條件下操作市售單元期間，監測位於沸騰床反應器部分下游的多個換熱器的結垢跡象。這些包括位於真空蒸餾塔下游的三個連續熱交換器，其用於降低真空塔底產物的溫度。為了這些實施例的目的，這些被指定為 VTB 冷卻器 # 1、VTB 冷卻器 # 2 和 VTB 冷卻器 # 3。該系統還包括

被設計用於冷卻附加餾分的熱交換器，稱為附加餾分冷卻器，和用於降低常壓塔底物溫度的熱交換器，稱為 ATB 冷卻器。「附加餾分（auxiliary cut）」是在真空蒸餾塔中從 VTB 產物的上方獲得的產物料流。基於每個這些交換器上的壓差測量結垢，以 kPa 的壓力單位測量。結垢速率表示為多天時期內差壓的平均日增長率，以 kPa/天表示。

【0140】 結垢結果示於實施例 2 後面的下表 1 中。正在監測的所有五台熱交換器都顯示出明顯的結垢速率，從附加餾分冷卻器的 37kPa/天到 ATB 冷卻器的 196kPa/天。三台 VTB 冷卻器的結垢速率範圍是從 45 到 124kPa/天。這些速率是顯著的，並且表明熱交換器結垢的速率足以需要定期停工各個熱交換器進行清理。為了滿足這種需求，市售單元配備了平行熱交換器，其允許在不停工單元操作的情況下清理關鍵交換器。

實施例 2

【0141】 在實施例 2 中，使用與對比例 1 中所述相同的市售單元。然而，所述單元升級為使用雙催化劑體系進行操作，所述雙催化劑體系包含相同量的市售非均相負載型沸騰床催化劑以及使用充分分散的催化劑前體形成的分散的金屬硫化物催化劑顆粒。基於減壓渣油原料的量，將分散的催化劑前體以足以提供 35ppm 重量的鉬催化劑金屬的量加入到工藝進料中。將烏拉爾減壓渣油原料的進料速率保持為與對比例 1 所用相同的基線速率。

【0142】 在實施例 2 中，與對比例 1 中使用的基礎溫度相比，反應器溫度（以加權平均床溫表示）增加了 9°C。所有三個反應器級的溫度升高了相同的量並因此繼續在三個反應器中以相同的 WABT 操作。與對比例 1 中的基礎轉化率相比，這種溫度升高導致渣油轉化率增加 9.4 個百分點。這通常預期會導致真空塔底產物中沉積物濃度的顯著增加。但是，由於實施例 2 中使用的雙催化劑體系的效果，真空塔底物中測得的沉積物濃度（使用 IP-375 法）是對比例 1 的基礎濃度的 0.95 倍，或幾乎相同的沉積物濃度。

【0143】 本領域技術人員將會預期，利用與對比例 1 幾乎相同的沉積物濃度，預期實施例 2 中使用的工藝將顯示相似的熱交換器結垢速率。然而，實施例 2 觀察到的實際結垢速率大幅低於比較例 1 中的結垢速率。如表 1 所示，VTB 冷卻器的結垢速率範圍為從 VTB 冷卻器 #1 的 0.01kPa/天至 VTB 冷卻器 #3 的 41kPa/天。這些相當於 VTB 冷卻器 #1 的結垢速率不可思議地減少了 99.9%，VTB 冷卻器 #2 的結垢速率減少了 71.1%，VTB 冷卻器 #3 的結垢速率減少了 66.9%。類似地，附加餾分冷卻器和 ATB 冷卻器的結垢速率大大低於對比例 1，分別降低了 97.3%和 93.4%。

【0144】 在真空塔底產物中經測量的 IP-375 沉積物的濃度幾乎相同的情況下，觀察到結垢速率急劇下降表明由於本發明的分散的催化劑添加劑的作用，沉積物的組成顯著改變，並且正在產生具有降低的結垢趨勢的沉積物。

【0145】 表 1

	對比例 1	實施例 2	
	無分散的催化劑	分散的催化劑(在減壓渣油進料中 35ppm Mo)	
加權平均床溫(°C)	基礎	基礎+9°C	
渣油轉化率，基於 538°C 分餾點的 W%	基礎	基礎+9.4%	
在真空塔底物中的 IP-375 沉積物，相對	基礎	0.95*基礎	
	熱交換器結垢速率(壓差增加率) kPa/天		結垢速率的降低百分比
VTB 冷卻器#1	+90	+0.1	99.9%

VTB 冷卻器#2	+45	+13	71.1%
VTB 冷卻器#3	+124	+41	66.9%
附加餾分冷卻器	+37	+1	97.3%
ATB 冷卻器	+196	+13	93.4%

【0146】 在不脫離本發明的精神或基本特徵的情況下，本發明可以以其它具體形式實施。所描述的實施方案將在所有方面被認為僅僅是說明性的而不是限制性的。因此，本發明的範圍由所附申請專利範圍而不是前面的描述來表示。屬於申請專利範圍的等同物的含義和範圍內的所有變化將被包括在其範圍內。

【符號說明】

【0147】

- 10 沸騰床反應器
- 12 入口
- 14 原料
- 16 氫氣
- 18 出口
- 20 物料
- 22 膨脹催化劑區
- 24 非均相催化劑
- 25 氣泡
- 26 分配器格柵板
- 28 下部無非均相催化劑區
- 30 上部無非均相催化劑區
- 32 再循環通道
- 34 沸騰泵

36 再循環杯
38 催化劑入口管
40 催化劑抽取管
42 分離器
46 揮發性餾分
48 非揮發性餾分
110 沸騰床反應器
112 入口
118 出口
114 原料
116 氫氣
120 改質物料
122 膨脹催化劑區
124 非均相催化劑
125 氫氣泡
126 分配器格柵板
128 下部無催化劑區
129 上端
130 上部無催化劑區
131 邊界線
132 再循環通道
134 沸騰泵
136 再循環杯
137 催化劑入口管
140 催化劑排放管
141 再循環口

142 分離器
143 分配器
146 揮發性餾分
148 非揮發性餾分
200 加氫處理系統
210 沸騰床反應器
214 原料
216 氫氣、管線
216a 補充氫氣
210a 第一沸騰床反應器
210b 第二沸騰床反應器、第二級反應器
210c 第三沸騰床反應器、第三級反應器
220a 改質物料
220b 改質物料
220c 改質物料
221 級間分離器
242a 高溫分離器
242b 中溫分離器
242c 低溫分離器
242d 低壓分離器
246a 揮發性餾分
246b 揮發性餾分
246c 低溫分離器
248a 液體餾分
248b 液體餾分
248c 液體餾分

248d 液體餾分
250 熱交換器
252c 氣態餾分
252d 氫氣體
400 沸騰床加氫處理系統
402 催化劑前體
404 熱分離器或蒸餾塔、烴稀釋劑
405 揮發性餾分
406 預混合器
407 渣油餾分
408 原料
409 催化劑前體混合物
410 混合器
411 原料
412 緩衝容器
414 泵循環
416 泵
418 預熱器
420 氫氣
424 催化劑顆粒
426 物料
430 沸騰床反應器
436 入口
438 出口
440 物料
442 膨脹催化劑區

- 444 非均相催化劑
- 448 下部無非均相催化劑區
- 450 上部無非均相催化劑區
- 452 再循環通道
- 454 沸騰泵
- 456 再循環杯
- 458 催化劑入口管
- 460 催化劑抽取管

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種升級沸騰床加氫處理系統以產生較少結垢沉積物的方法，所述系統包括一個或多個沸騰床反應器，所述方法包括：

使用一非均相催化劑操作所述沸騰床反應器以在一初始條件下對一重油進行一加氫處理以產生包含一轉化產物及一沉積物的一初始工藝料流，包括在所述轉化產物的一初始生產率、一初始沉積物生產率和/或所述初始工藝料流中的一初始沉積物濃度以及一設備結垢初始速率對所述重油進行所述加氫處理；

此後對所述沸騰床反應器升級以使用由一分散的金屬硫化物催化劑顆粒和一非均相催化劑組成的一雙催化劑體系進行操作；以及

使用所述雙催化劑體系操作一升級的沸騰床反應器以對所述重油進行所述加氫處理並產生包含一結垢較所述初始工藝料流中的一沉積物少的一沉積物的修改的一工藝料流，與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時相比，在給定的一沉積物生產率和/或濃度下導致減少至少 5%的一設備結垢；其中

與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時相比，當使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器時，所述轉化產物的生產率通過以下中的至少一種來提高至少 2.5%：

(i)與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時相比，一溫度增加至少 2.5°C、一轉化率增加至少 2.5%且一生產量為相同或更高；

(ii)與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時相比，一溫度增加至少 2.5°C、一生產量增加至少 2.5%且一轉化率為相同或更高；或

(iii)與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時相比，一溫度增加至少 2.5°C、一生產量增加至少 2.5%且一轉化率增加至少 2.5%；並且

其中當在所述初始條件下操作時和使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器時，通過以下至少一種方法確定所述設備結垢的速率：

- (i)所需的一熱交換器清理頻率；
- (ii)切換到一備用熱交換器的頻率；
- (iii)一篩檢程式更換的頻率；
- (iv)一粗濾器清理或更換頻率；
- (v)一設備表面溫度下降率，包括選自一熱交換器、一分離器或一蒸餾塔的設備；
- (vi)一爐管金屬溫度增加率；
- (vii)一熱交換器和一熔爐的計算的一抗結垢因素的增加率；
- (viii)一熱交換器的壓差的增加率；
- (ix)一清理常壓和/或真空蒸餾塔的頻率；或
- (x)一維修周轉的頻率。

【第2項】 如請求項 1 所述的方法，其中使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器以產生更少的所述結垢沉積物包括：

在比一初始反應器苛刻度更高的一反應器苛刻度下操作所述升級的沸騰床反應器，並且以比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述轉化產物的所述初始生產率更高的速率生產所述轉化產物，其特徵在於：

所述升級的沸騰床反應器以與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述初始沉積物生產率和/或濃度相比降低的速率和/或濃度產生一沉積物；以及

以與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比降低的速率發生所述加氫處理系統的設備結垢，並且其特徵在於與所述沉積物生產率和/或濃度的降低相比，一設備結垢速率以更大的程度降低。

【第3項】如請求項 1 所述的方法，其中使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器以產生更少的所述結垢沉積物包括：

在比一初始反應器苛刻度更高的一反應器苛刻度下操作所述升級的沸騰床反應器，並且以比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述轉化產物的所述初始生產率更高的速率生產所述轉化產物，其特徵在於：

所述升級的沸騰床反應器以不高於在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述初始沉積物生產率和/或濃度的速率和/或濃度產生一沉積物；以及

以與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比降低的速率發生所述加氫處理系統的設備結垢。

【第4項】如請求項 1 所述的方法，其中使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器以產生更少的所述結垢沉積物包括：

在比一初始反應器苛刻度更高的一反應器苛刻度下操作所述升級的沸騰床反應器，並且以比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述轉化產物的所述初始生產率更高的速率生產所述轉化產物，其特徵在於：

所述升級的沸騰床反應器以比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述初始沉積物生產率和/或濃度更高的速率和/或濃度產生一沉積物；以及

以低於在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率的速率發生所述加氫處理系統的設備結垢。

【第5項】如請求項 1 所述的方法，其特徵在於以下中的至少一種：

當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述生產量比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時增加至少至少 5%；

當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述轉化率比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時增加至少 5%；或

當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述溫度比在所述初始條件下操作所

述沸騰床反應器時增加至少 5°C。

【第6項】如請求項 5 所述的方法，其特徵在於當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述生產量比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時增加至少 10 %。

【第7項】如請求項 5 所述的方法，其特徵在於當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述轉化率比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時增加至少 10 %。

【第8項】如請求項 5 所述的方法，其特徵在於當操作所述升級的沸騰床反應器時，所述溫度比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時增加至少 7.5°C。

【第9項】如請求項 1 所述的方法，其中當使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器時的所述設備結垢的速率比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時減少至少 25%。

【第10項】如請求項 9 所述的方法，其中當使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器時的所述設備結垢的速率比在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時減少至少 50%。

【第11項】如請求項 1 所述的方法，其中當在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時和使用所述雙催化劑體系操作所述升級的沸騰床反應器時，通過以下中的至少一種確定所述結垢沉積物產生：

- (i)一絕對沉積物生產率；或
- (ii)至少一種工藝料流中的一沉積物濃度。

【第12項】 如請求項 11 所述的方法，其中在加入瀝青稀釋油後在選自一常壓蒸餾塔底物、一常壓塔進料、一熱低壓分離器產物、一燃料油產物或一真空塔底物的至少一種工藝料流中測量所述沉積物濃度。

【第13項】 如請求項 1 所述的方法，其特徵在於以下中的至少一種：

在升級所述沸騰床反應器以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率和/或濃度相比，所述沉積物生產率和/或濃度得以保持或增加，並且與當在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少至少 5%；

在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率相比，所述沉積物生產率增加至少 2%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率得以減少；

在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物濃度相比，所述工藝料流中的所述沉積物的濃度增加至少 2%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率得以減少；

在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率相比，所述沉積物生產率降低至少 2%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少了甚至更大的百分比；以及

在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物濃度相比，所述工藝料流中的所述沉積物的濃度降低至少 2%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少了甚至更大的百分比。

【第14項】如請求項 13 所述的方法，其特徵在於，在升級所述沸騰床反應器以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率和/或濃度相比，所述沉積物生產率和/或濃度得以保持或增加，並且與當在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少至少 25%。

【第15項】如請求項 13 所述的方法，其特徵在於，在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率相比，所述沉積物生產率增加至少 10%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率得以減少。

【第16項】如請求項 13 所述的方法，其特徵在於，在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物濃度相比，所述工藝料流中的所述沉積物的濃度增加至少 10%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率得以減少。

【第17項】如請求項 13 所述的方法，其特徵在於，在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物生產率相比，所述沉積物生產率降低至少 10%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少了甚至更大的百分比。

【第18項】如請求項 13 所述的方法，其特徵在於，在進行升級以使用所述雙催化劑體系後，與所述初始沉積物濃度相比，所述工藝料流中的所述沉積物的濃度降低至少 10%，並且與在所述初始條件下操作所述沸騰床反應器時的所述設備結垢初始速率相比，所述設備結垢的速率減少了甚至更大的百分比。

【第19項】 如請求項 1 所述的方法，其中所述重油包括一重質原油、一油砂瀝青或來自煉油工藝的一殘油的至少一種。

【第20項】 如請求項 19 所述的方法，其中來自煉油工藝的所述殘油包含標稱沸點為至少 343°C (650°F) 的一常壓塔底物、來自熱分離器的渣油、一渣油瀝青、來自一溶劑萃取的渣油或一減壓渣油中。

【第21項】 如請求項 19 所述的方法，其中來自煉油工藝的所述殘油包含標稱沸點為至少 524°C (975°F) 的一真空塔底物。

【第22項】 如請求項 1 所述的方法，其中所述分散的金屬硫化物催化劑顆粒的尺寸小於 1 μ m。

【第23項】 如請求項 22 所述的方法，其中所述分散的金屬硫化物催化劑顆粒的尺寸小於 500nm。

【第24項】 如請求項 1 所述的方法，其中升級所述沸騰床反應器以使用所述雙催化劑體系進行操作包括由一催化劑前體在所述重油內原位形成所述分散的金屬硫化物催化劑顆粒，其中在所述重油中原位形成所述分散的金屬硫化物催化劑顆粒包括將所述催化劑前體與一稀釋劑烴混合以形成一稀釋的前體混合物，將所述稀釋的前體混合物與所述重油混合以形成一經調製的重油，並加熱所述經調製的重油以分解所述催化劑前體並在所述重油內原位形成所述分散的金屬硫化物催化劑顆粒。

【第25項】 如請求項 1 至 24 中任一項所述的方法，其中操作所述升級的沸騰床反應器包括使用具有降低的所述沉積物生產率和/或濃度和降低的所述設備結垢的速率的所述雙催化劑體系，其中所述設備結垢的速率的降低程度大於所述沉積物生產率和/或濃度的降低程度。

【第26項】 如請求項 1 至 24 中任一項所述的方法，其中操作所述升級的沸騰床反應器包括以相同或相似的所述沉積物生產率和/或所述工藝料流中的所述沉積物濃度和以降低至少 25%的所述設備結垢的速率使用所述雙催化劑體系。

【第27項】 如請求項 1 至 24 中任一項所述的方法，其中使用所述雙催化劑體系以更高的所述沉積物生產率和/或所述工藝料流中的所述沉積物濃度以及更低的所述設備結垢的速率操作所述升級的沸騰床反應器。

【發明圖式】

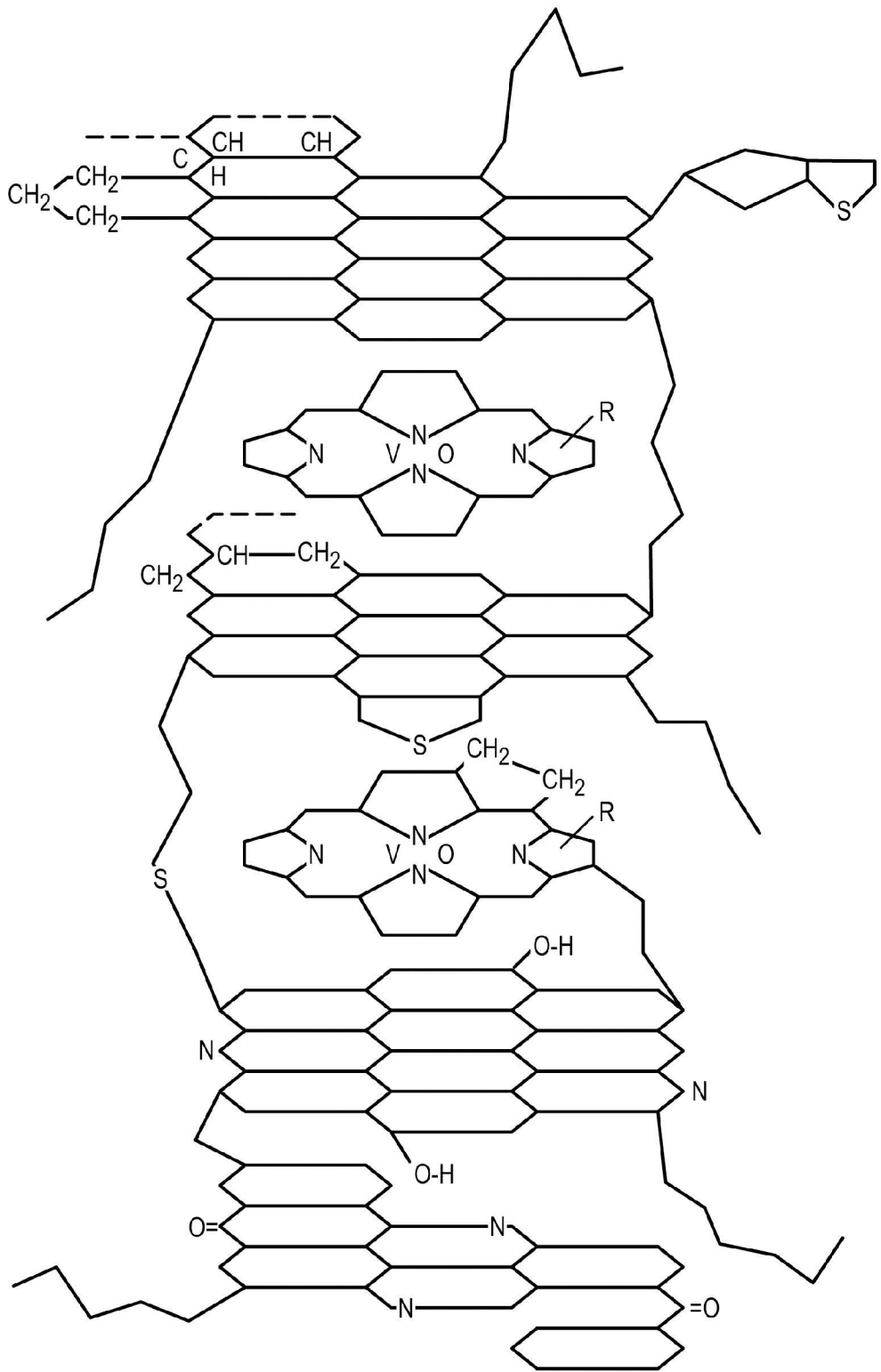


圖 1

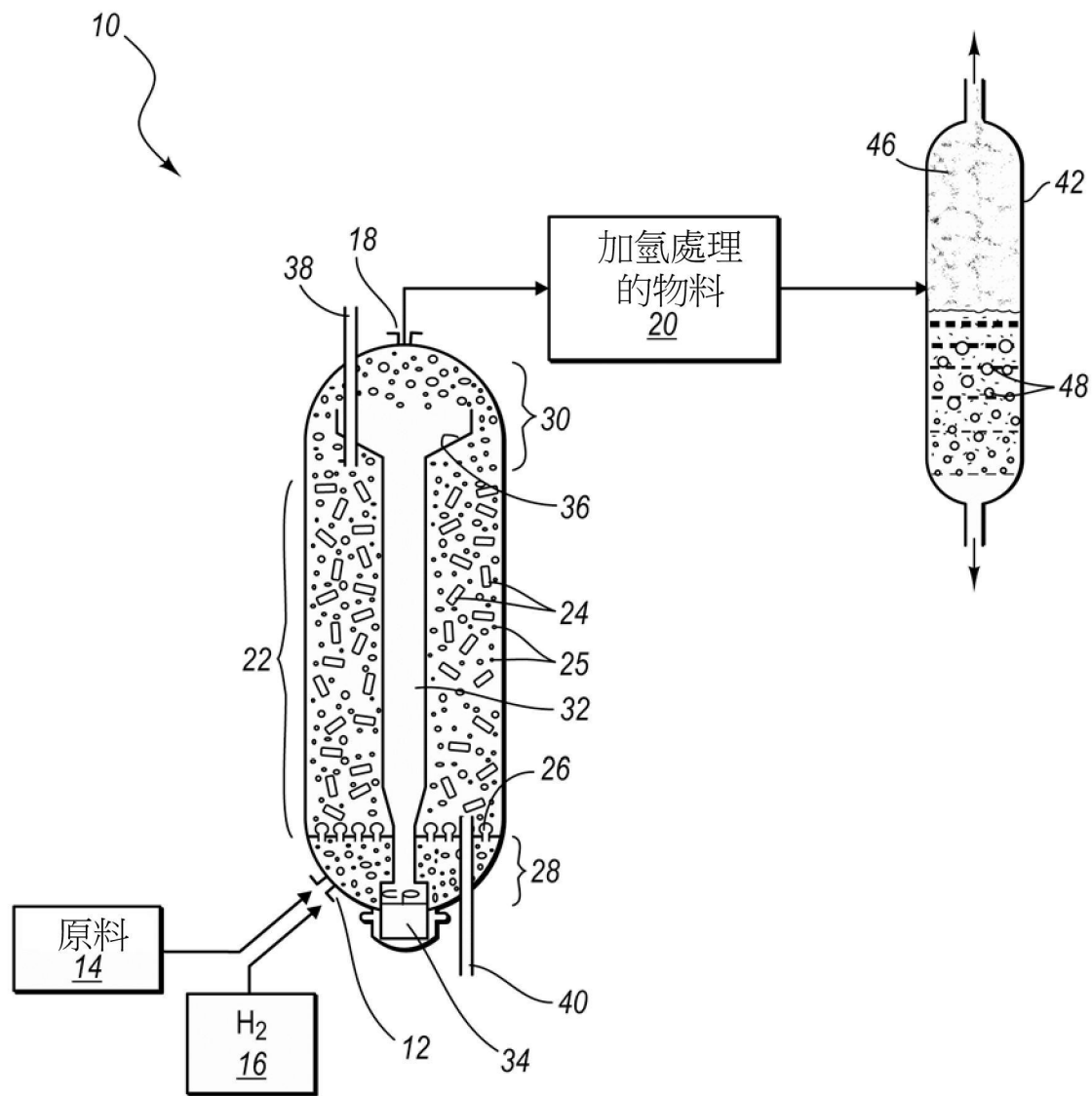


圖 2A

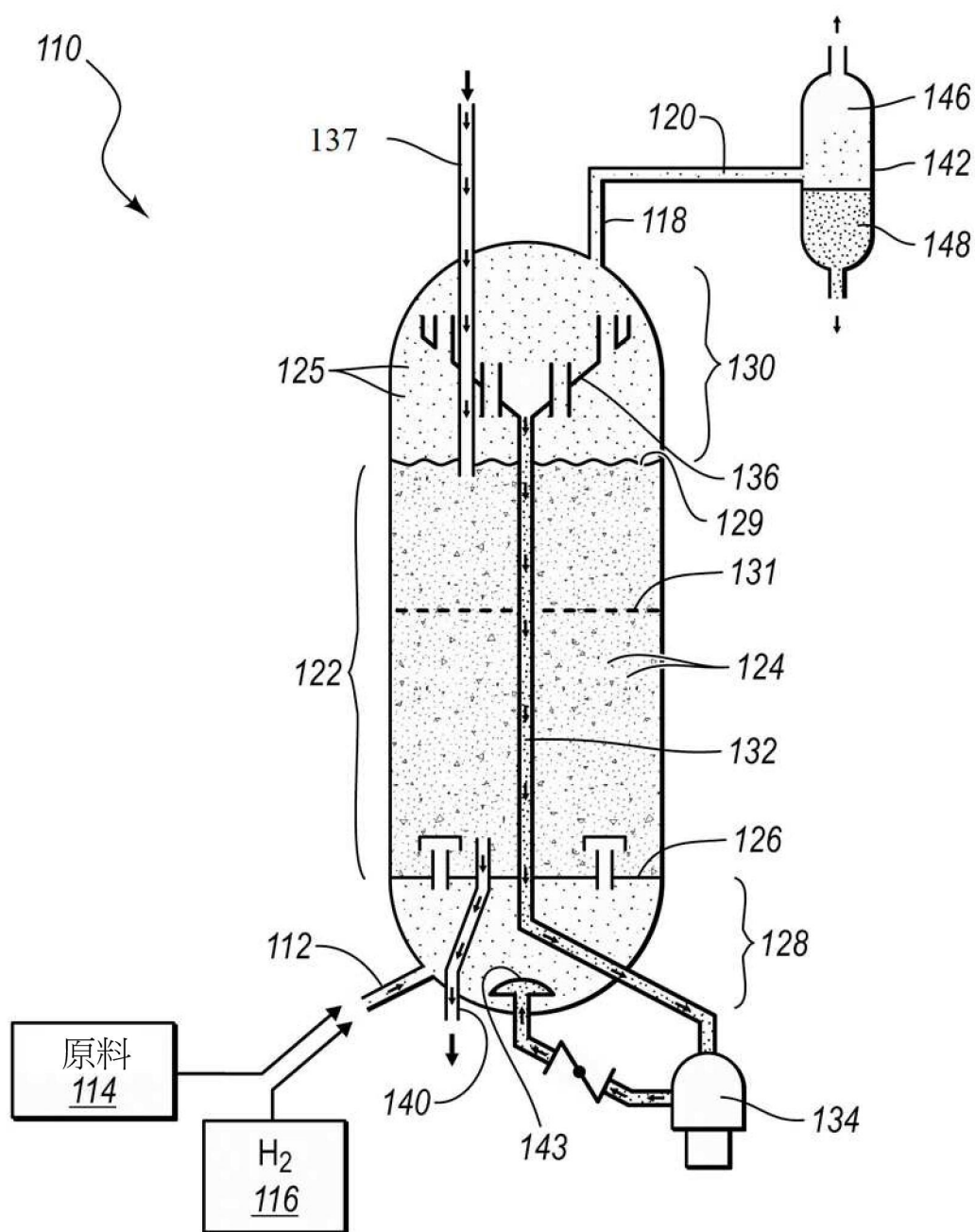


圖 2B

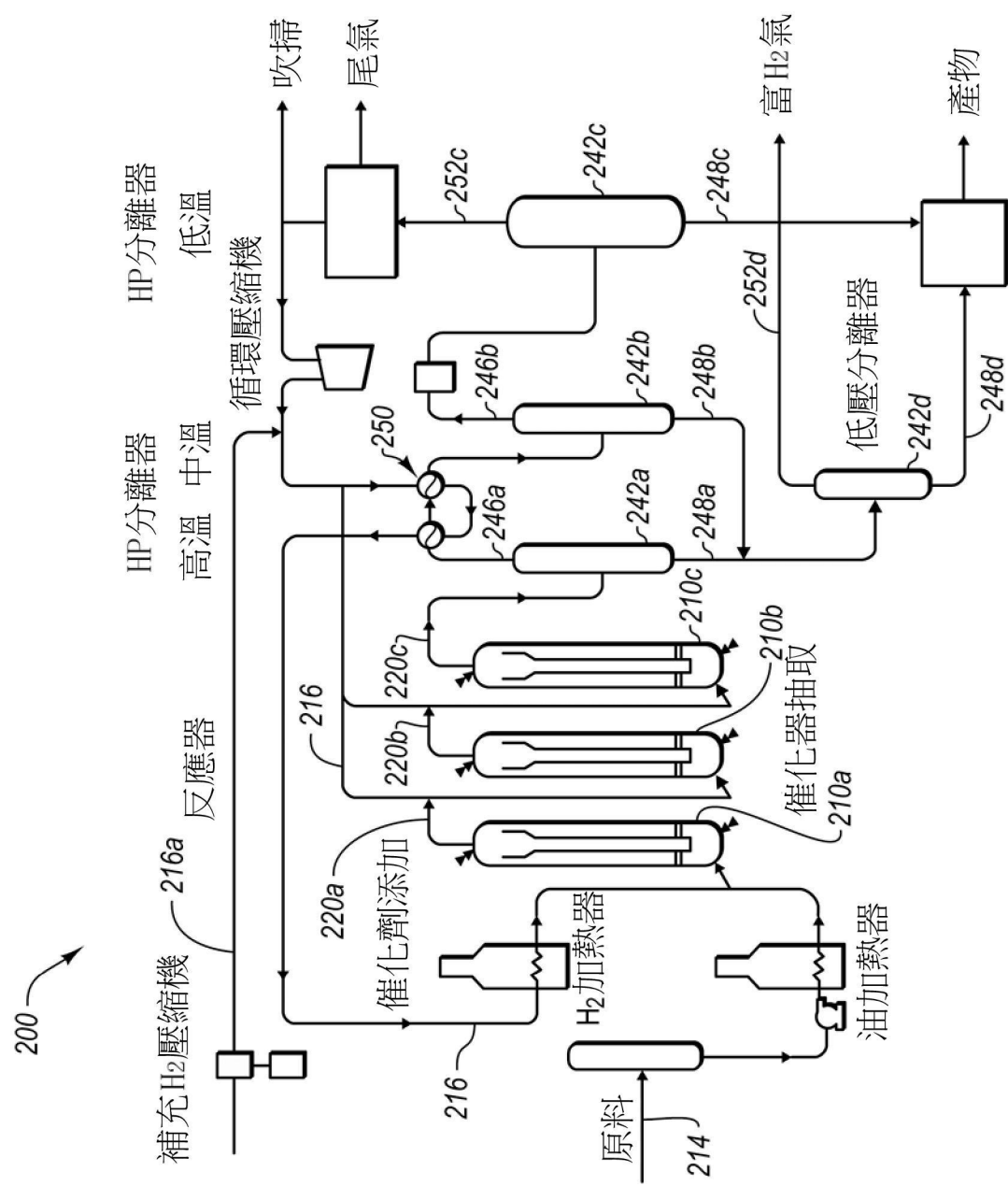


圖 2C

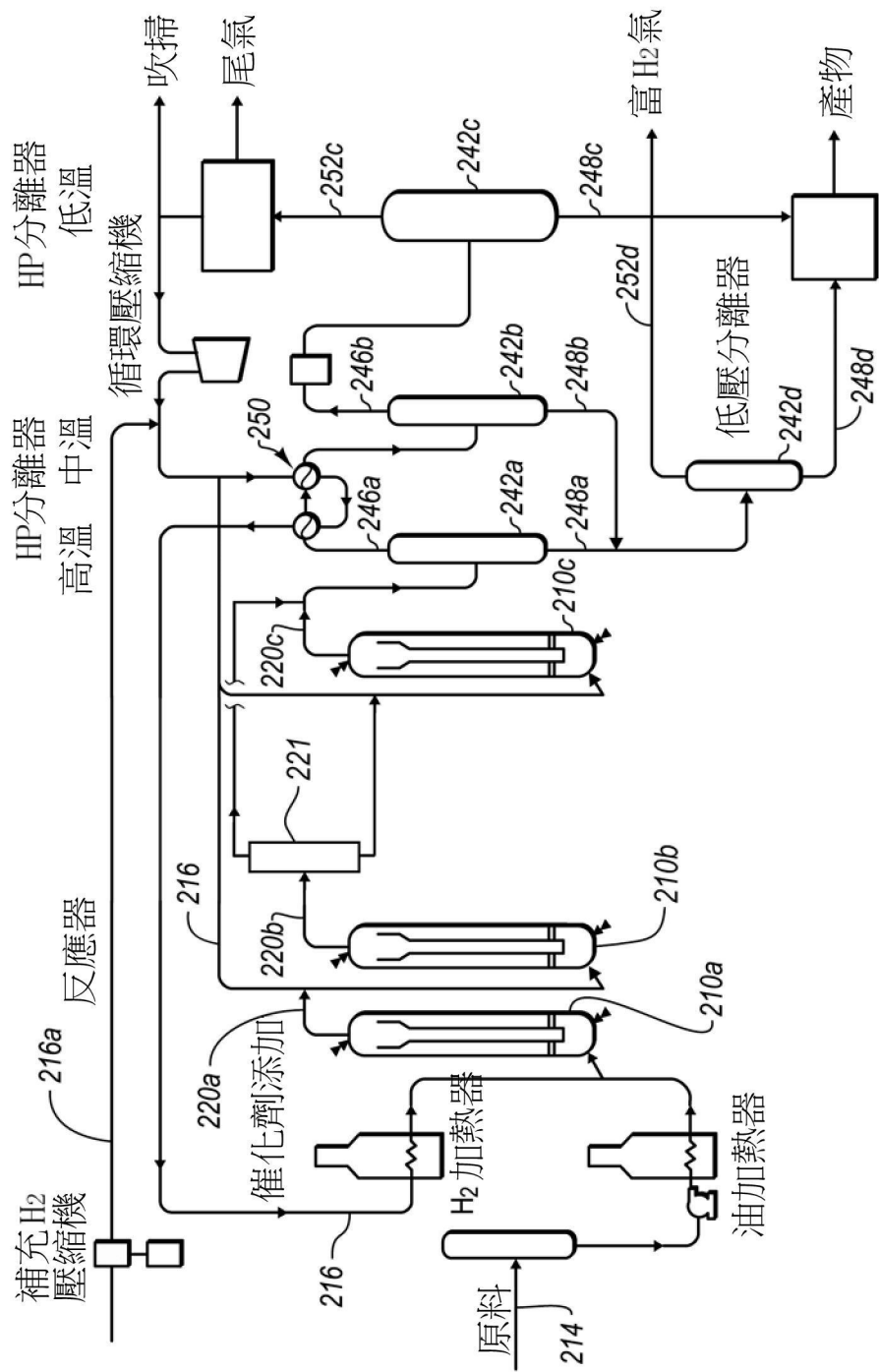


圖 2D

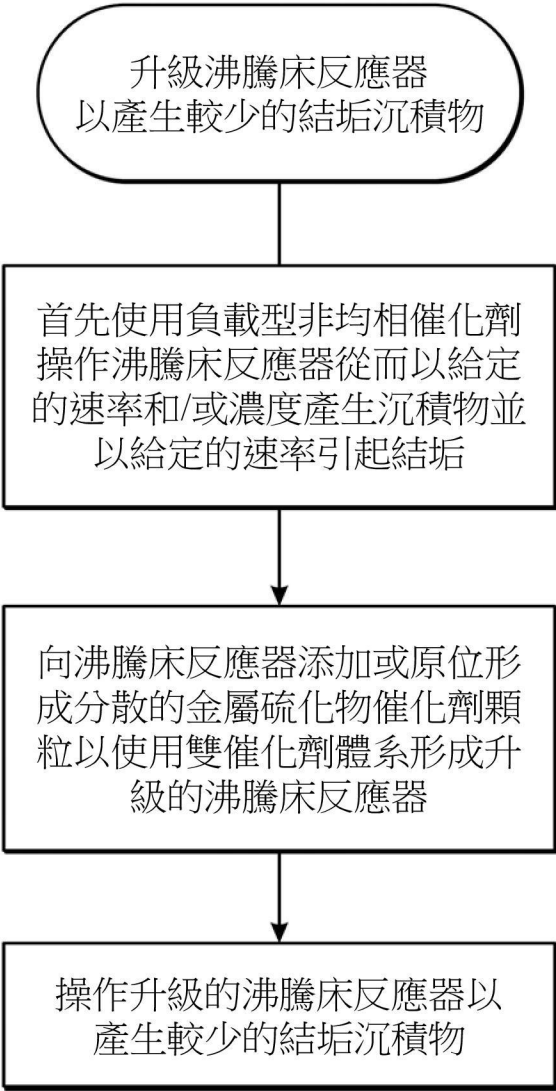


圖 3A

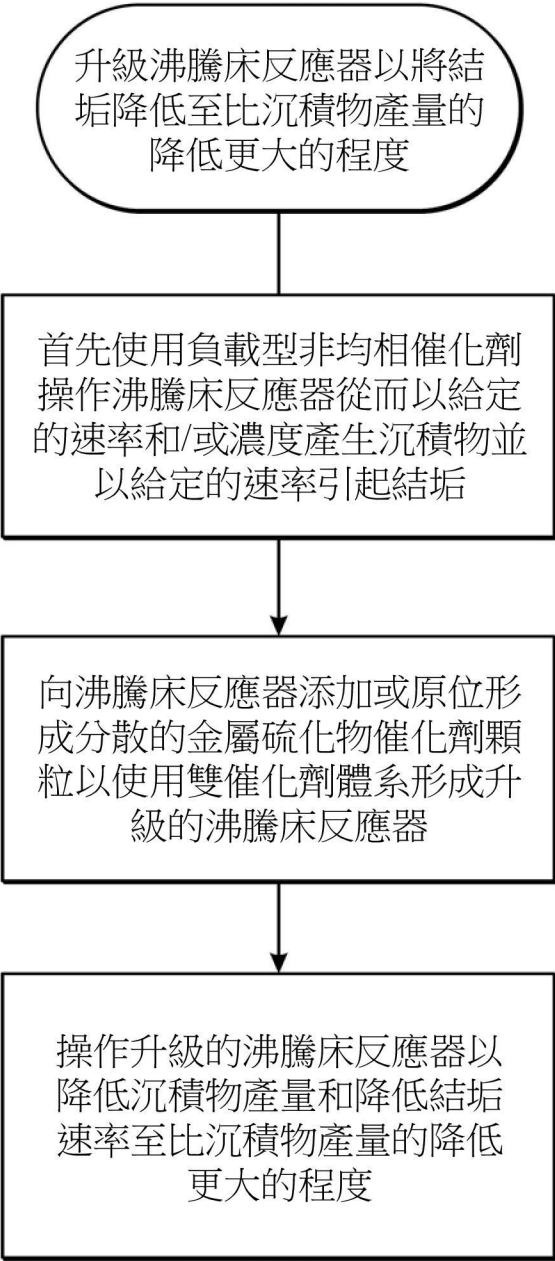


圖 3B

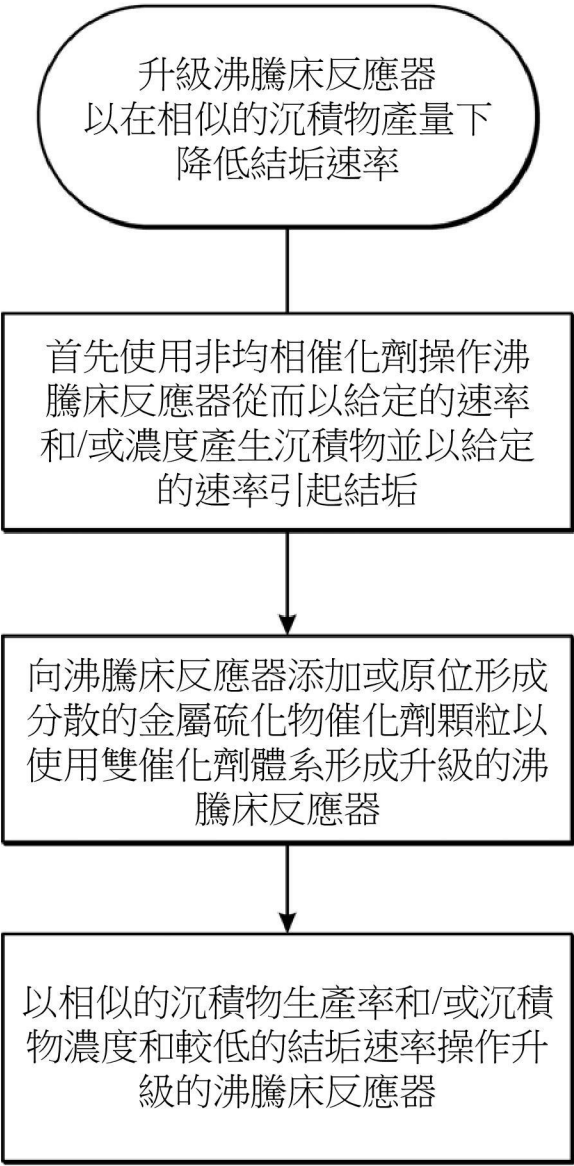


圖 3C

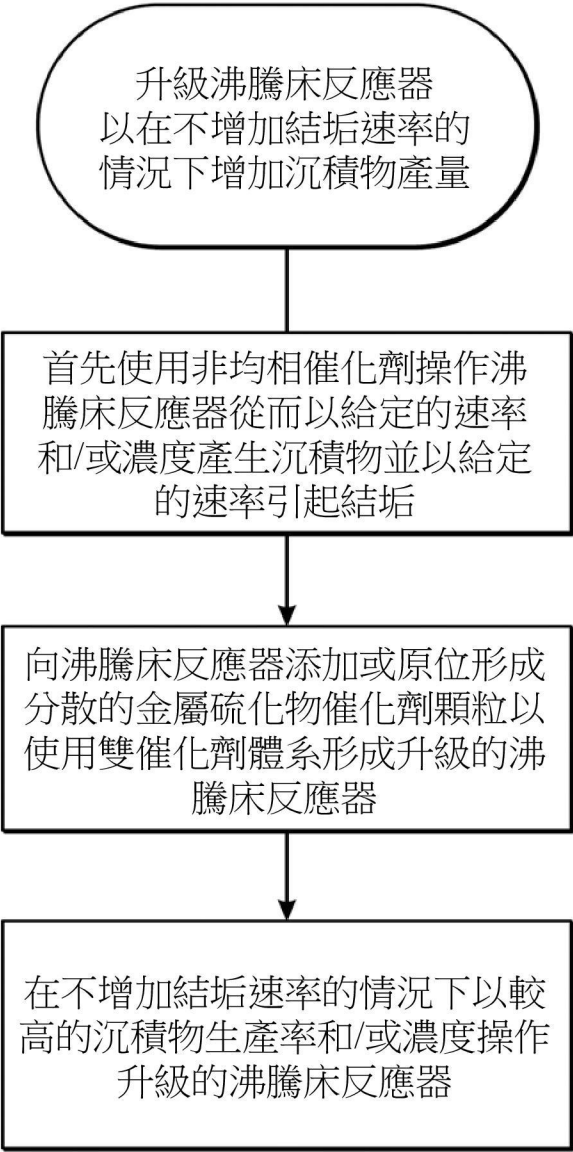


圖 3D

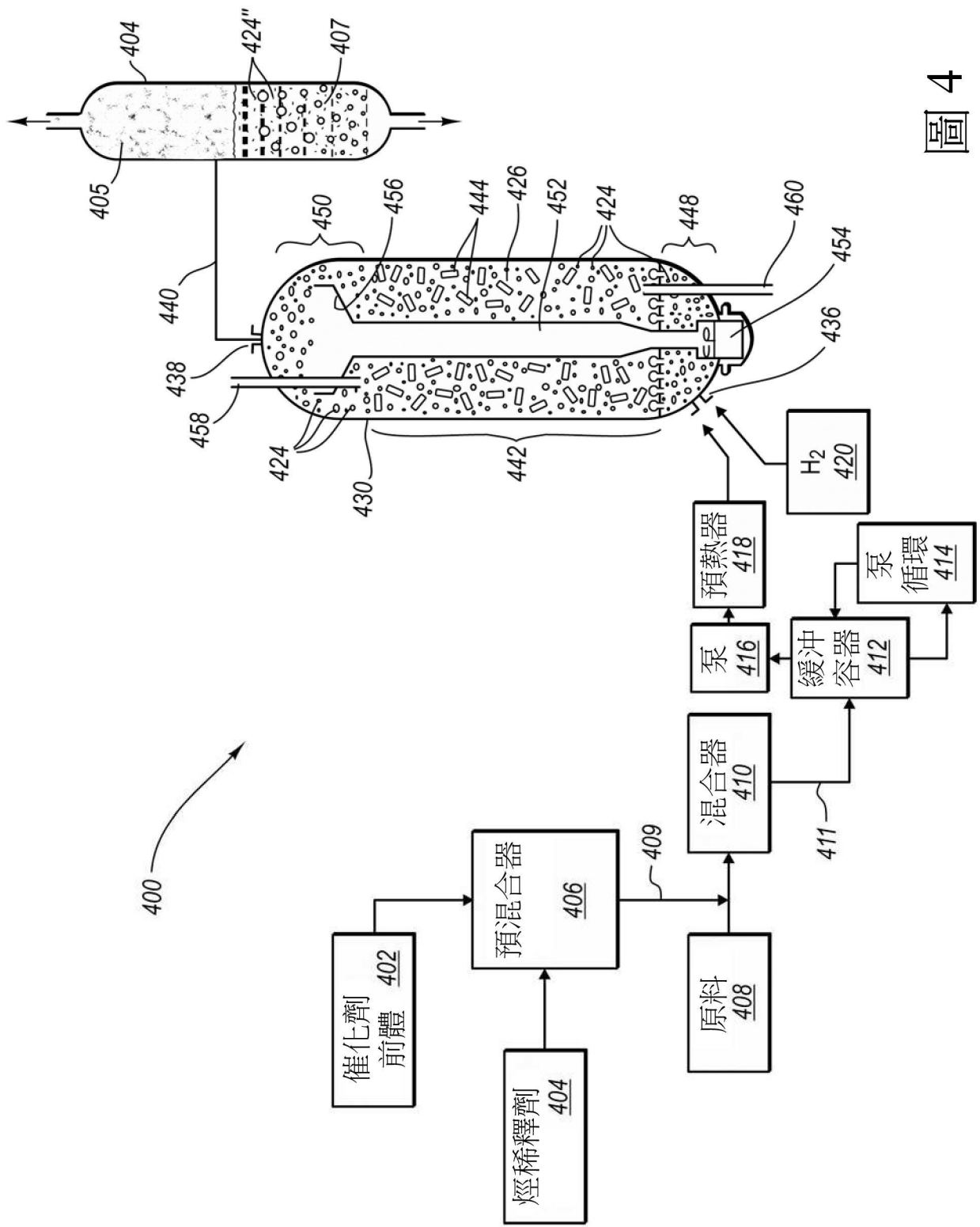


圖 4