

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041150**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.20

(51) Int. Cl. **C10G 45/04** (2006.01)
C10G 45/20 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890416

(22) Дата подачи заявки
2018.03.01

(54) **СПОСОБ МОДЕРНИЗАЦИИ РЕАКТОРА С КИПЯЩИМ СЛОЕМ ДЛЯ
НЕЗНАЧИТЕЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОСАДКОМ**

(31) **62/466,011**

(56) RU-C2-2376059
RU-C2-2192447
US-A1-20050109674
US-A1-20120080357

(32) **2017.03.02**

(33) **US**

(43) **2018.09.28**

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

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

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

(57) Система гидроочистки с кипящим слоем модернизируется с использованием системы двухкомпонентного катализатора, которая включает в себя гетерогенный катализатор и диспергированные частицы сульфида металла с получением незначительного загрязнения осадком. Система двухкомпонентного катализатора более эффективно превращает осадок-образующие предшественники для получения осадка, который является менее загрязняющим, чем осадок, полученный с использованием только гетерогенного катализатора, а не диспергированных частиц сульфида металла. Система двухкомпонентного катализатора обеспечивает более низкую скорость загрязнения оборудования для заданной скорости образования осадка и/или концентрации. В некоторых случаях скорость образования осадка и/или концентрация могут поддерживаться или увеличиваться, в то время как загрязнение оборудования уменьшается. В некоторых случаях скорость образования осадка и/или концентрация может быть увеличена без увеличения загрязнения оборудования.

B1

041150

041150

B1

Уровень техники

1) Область техники.

Изобретение относится к способам и системам гидроочистки тяжелой нефти, таким как способы и системы гидроочистки с кипящим слоем, которые используют систему двухкомпонентного катализатора и эксплуатируются с получением незначительного загрязнения осадком.

2) Соответствующая технология.

Существует всевозрастающая потребность в более эффективном использовании низкокачественного тяжелого нефтяного сырья и извлечения из него энергетического потенциала. Низкокачественное сырье характеризуется как включающее в себя относительно высокие количества углеводородов, которые номинально кипят при температуре 524°C (975°F) или выше. Они также содержат относительно высокие концентрации серы, азота и/или металлов. Высококипящие фракции, полученные из этого низкокачественного сырья, обычно имеют высокую молекулярную массу (часто обозначенные более высокой плотностью и вязкостью) и/или низкое соотношение водород/углерод, что связано с наличием высоких концентраций нежелательных компонентов, включая асфальтены и коксовый остаток. Асфальтены и коксовый остаток трудны в обработке и обычно вызывают загрязнение традиционных катализаторов и оборудования для гидроочистки, поскольку они способствуют образованию кокса и осадка.

В данной системе с кипящим слоем производительность превращенных продуктов часто ограничивается загрязнением. Когда предпринимаются попытки повысить производительность выше определенного практического предела, скорость загрязнения некоторых теплообменников или другого технологического оборудования становится слишком быстрой, требуя более частых остановок для техобслуживания и очистки. Как правило, на нефтеперерабатывающем заводе определяется соотношение наблюдаемой скорости загрязнения оборудования к измерениям образования осадка и достигается эксплуатационное ограничение осадка, выше которого на нефтеперерабатывающем заводе будут избегать эксплуатации установки гидрокрекинга с кипящим слоем. Кроме того, образование осадка и загрязнение оборудования налагают ограничения на дальнейшую переработку высококипящих фракций.

Низкокачественное тяжелое нефтяное сырье, которое содержит более высокие концентрации асфальтенов, коксового остатка, серы, азота и металлов, включает тяжелую нефть, битуминозные нефтяные пески и кубовый остаток, оставшийся от традиционной технологической установки. Кубовый остаток (или "гудрон") может относиться к кубовому остатку атмосферной колонны и к кубовому остатку вакуумной колонны. Кубовый остаток атмосферной колонны может иметь точку начала кипения минимум 343°C (650°F) хотя понятно, что граница кипения фракций может варьироваться среди нефтеперерабатывающих заводов и достигать 380°C (716°F). Кубовый остаток вакуумной колонны (также известный как "остаточный пек" или "вакуумный остаток") может иметь точку начала кипения минимум 524°C (975°F) хотя понятно, что граница кипения фракций может варьироваться среди нефтеперерабатывающих заводов и достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Для сравнения, легкая нефть Alberta содержит примерно 9% по объему вакуумного остатка, тогда как тяжелая нефть Lloydminster содержит примерно 41% по объему вакуумного остатка, битумы Cold Lake содержат примерно 50% по объему вакуумного остатка и битумы Athabasca содержат примерно 51% по объему вакуумного остатка. В качестве дополнительного сравнения относительно легкая нефть, такая как Dansk Blend из региона Северного моря, содержит примерно 15% вакуумного остатка, тогда как низкокачественная европейская нефть, такая как Urals содержит более 30% вакуумного остатка и нефть, такая как Arab Medium (аравийская средняя) содержит еще выше от примерно 40% вакуумного остатка. Эти примеры подчеркивают важность возможности превращения вакуумных остатков при использовании низкокачественных видов неочищенной сырой нефти.

Превращение тяжелой нефти в полезные конечные продукты включает в себя обширную переработку, в том числе снижение точки начала кипения тяжелой нефти, увеличение соотношения водорода к углероду и удаление примесей, таких как металлы, сера, азот и предшественники кокса. Примеры процессов гидрокрекинга с использованием традиционных гетерогенных катализаторов для обогащения кубового остатка атмосферной колонны включают в себя гидроочистку с неподвижным слоем, гидроочистку с кипящим слоем и гидроочистку с подвижным слоем. Процессы некаталитической модернизации для обогащения кубового остатка вакуумной колонны включают в себя термический крекинг, такой как замедленное коксование, флексикокинг, легкий крекинг и экстракцию растворителем.

Сущность изобретения

Раскрытыми в данном документе являются способы для модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком. Также раскрытыми являются модернизированные системы гидроочистки с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком. Раскрытые способы и системы включают использование системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из твердого катализатора на носителе и хорошо диспергированных (например, гомогенных) частиц катализатора. Система двухкомпонентного катализатора позволяет эксплуатировать реактор с кипящим слоем с той же или более высокой интенсивностью для тяжелой нефти данного качества, потому что осадок, который образуется, вызывает незначительное загрязнение оборудования по сравнению с осадком, образованным в том же реакторе, используя только твердый катализатор на носителе.

В некоторых вариантах осуществления способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (1) эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях, включая начальную производительность превращенных продуктов, начальную скорость образования осадка и/или концентрацию в технологическом потоке и начальную скорость загрязнения оборудования; (2) затем модернизацию реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком, что приводит к незначительному загрязнению оборудования при заданной скорости образования осадка и/или концентрации по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком включает в себя по меньшей мере одно из: (i) снижение скорости образования осадка и/или концентрации в технологическом потоке и снижение скорости загрязнения оборудования в большей степени, чем снижение скорости образования осадка и/или концентрации; (ii) сохранение соответствующей скорости образования осадка и/или концентрации при снижении скорости загрязнения оборудования; или (iii) увеличение скорости образования осадка и/или концентрации без увеличения скорости загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) выработку превращенных продуктов с той же или аналогичной скоростью, что и начальная скорость получения превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) образование осадка с пониженной скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит с уменьшенной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях и где скорость загрязнения оборудования снижается в большей степени, чем снижение скорости образования осадка и/или концентрации.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) выработку превращенных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная скорость получения превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) образование осадка со скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке, которая не превышает начальную скорость образования осадка и/или концентрацию при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит с уменьшенной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) выработку превращенных продуктов с большей скоростью, чем начальная скорость получения превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) образование осадка с более высокой скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке, чем при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит со скоростью, которая не превышает начальную скорость загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления выработка превращенных продуктов может быть увеличена при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере одной из: (i) более высокой температурой и более высокой конверсией при такой же или аналогичной пропускной способности как в случае эксплуатации в начальных условиях; (ii) более высокой температурой и более высокой пропускной способностью при такой же или аналогичной конверсии как в случае эксплуатации в начальных условиях; или (iii) более высокой температурой, более высокой пропускной способностью и более высокой конверсией, как в случае эксплуатации в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления увеличение выработки превращенных продуктов может включать в себя увеличение пропускной способности по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем, по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления увеличение выработки превращенных продуктов может включать в себя увеличение конверсии по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем, по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления увеличения выработки превращенных продуктов может включать в себя повышение температуры по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на

10°C при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления скорость загрязнения оборудования может быть определена при эксплуатации в начальных условиях и при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере одной из: (i) частотой требуемой очистки теплообменника; (ii) частотой переключения на запасные теплообменники; (iii) частотой замен фильтра; (iv) частотой очисток или замен фильтра грубой очистки; (v) скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, в том числе в оборудовании, выбранном из теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн; (vi) скоростью увеличения температуры металла печной трубы; (vii) скоростью увеличения рассчитанных факторов термического сопротивления загрязнению теплообменников и печей; (viii) скоростью увеличения перепада давления на теплообменниках; (ix) частотой очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн; или (x) частотой капитальных ремонтов.

В некоторых вариантах осуществления образование осадка может быть определено при эксплуатации в начальных условиях и при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере одной из: (i) абсолютной скоростью образования осадка (например, количество в единицу времени); или (ii) концентрацией осадка по меньшей мере в одном технологическом потоке. В некоторых вариантах осуществления концентрация осадка может быть измерена по меньшей мере в одном технологическом потоке, выбранном из атмосферного остатка, остатка со дна атмосферной дистилляционной колонны, вакуумного остатка, остатка со дна вакуумной дистилляционной колонны, сырья для атмосферной колонны, продукта из горячего сепаратора низкого давления, продукта жидкого топлива или кубового остатка вакуумной колонны после добавления дистиллятных нефтепродуктов.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка и/или концентрация в технологическом потоке поддерживается или увеличивается по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией, а скорость загрязнения оборудования снижается по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка увеличивается по меньшей мере на 2, 10, 20 или 33% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования поддерживается или уменьшается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке увеличивается по меньшей мере на 2, 10, 20 или 33% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования поддерживается или уменьшается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка снижается по меньшей мере на 2, 10, 30 или 50% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается на еще больший процент, чем процентное снижение скорости образования осадка по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке снижается по меньшей мере на 2, 10, 30 или 50% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования уменьшается на еще больший процент, чем процентное снижение концентрации осадка по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металсульфидного катализатора составляют менее 1 мкм в размере или менее примерно 500 нм в размере, или менее примерно 250 нм в размере, или менее примерно 100 нм в размере, или менее примерно 50 нм в размере, или менее примерно 25 нм в размере, или менее примерно 10 нм в размере, или менее примерно 5 нм в размере.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металсульфидного катализатора образуются *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора. В качестве примера, а не ограничения, диспергированные частицы металсульфидного катализатора могут быть образованы путем перемешивания предшественника катализатора по всему объему тяжелой нефти до термического разложения предшественника катализатора и образования активных частиц металсульфидного катализатора. В качестве дальнейшего примера способы могут включать в себя перемешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, перемешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти и нагревание кондиционированной тяжелой нефти с разложением предшественника катализатора и образование диспергированных частиц металсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.

Эти и другие преимущества и признаки настоящего изобретения станут более очевидными из ниже-следующего описания и прилагаемой формулы изобретения, или могут быть изучены на практике осуществления настоящего изобретения, как изложено ниже.

Краткое описание чертежей

С целью дополнительного прояснения вышеупомянутых и других преимуществ и признаков настоящего изобретения, более конкретное описание изобретения будет представлено посредством ссылки на его конкретные варианты осуществления, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Понятно, что на этих чертежах изображены только типичные варианты осуществления изобретения и поэтому не рассматриваются ограничивающими его объем. Изобретение будет описано и объяснено с дополнительной спецификой и детализацией посредством использования прилагаемых чертежей, где

На фиг. 1 изображена предположительная молекулярная структура асфальтена.

На фиг. 2А и 2В схематично проиллюстрированы примерные реакторы с кипящим слоем.

На фиг. 2С схематично проиллюстрирована примерная система гидроочистки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем.

На фиг. 2D схематично проиллюстрирована примерная система гидроочистки с кипящим слоем, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем и промежуточный сепаратор между двумя реакторами.

На фиг. 3А представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком.

На фиг. 3В представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для снижения скорости загрязнения оборудования в большей степени, чем снижение скорости образования осадка и/или концентрации в технологическом потоке.

На фиг. 3С представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для снижения скорости загрязнения оборудования при такой же скорости образования осадка и/или концентрации в технологическом потоке.

На фиг. 3D представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для увеличения скорости образования осадка и/или концентрации осадка в технологическом потоке без увеличения скорости загрязнения оборудования.

На фиг. 4 схематично проиллюстрирована примерная система гидроочистки с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

I. Введение и определения.

Настоящее изобретение относится к способам модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком. Модернизированная система с кипящим слоем создается путем осуществления раскрытого способа.

Термин "осадок" относится к твердым веществам, образовавшимся в жидком потоке, которые могут оседать. Отложения могут включать в себя неорганические вещества, кокс или нерастворимые асфальтены, которые осаждаются после конверсии.

Осадок в нефтепродуктах обычно измеряют с использованием процедуры испытания на фильтруемость в горячем состоянии IP-375 для общего отложения в остаточном жидком топливе, опубликованной в рамках стандарта ISO 10307 и ASTM D4870. Другие испытания включают испытание на определение осадка по IP-390 и испытание по методике горячей фильтрации Shell hot filtration test. Осадок связан с компонентами нефти, которые имеют склонность к образованию твердых веществ во время обработки и транспортировки. Эти твердообразующие компоненты имеют несколько нежелательных эффектов в процессе гидроконверсии, включая ухудшение качества продукта и проблемы эксплуатационной пригодности, связанные с загрязнением оборудования. Следует отметить, что, хотя строгое определение осадка основано на измерении твердых веществ в испытании на содержание осадка, обычно этот термин используют более условно, чтобы ссылаться на твердообразующиеся компоненты самой нефти, которые могут не присутствовать в нефти в качестве реальных твердых веществ, но которые способствуют образованию твердых веществ при определенных условиях.

"Образование осадка" может быть выражено как абсолютная скорость образования (например, фунт/час или кг/ч) или как концентрация (например, мас.%) в технологическом потоке. Следовательно, образование осадка может быть определено при эксплуатации в начальных условиях и при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере одной из (i) абсолютной скоростью образования осадка или (ii) концентрацией осадка по меньшей мере в одном технологическом потоке. Например, концентрация осадка может быть измерена по меньшей мере в одном технологическом потоке, выбранном из атмосферного остатка, остатка со дна атмосферной дистилляционной колонны, вакуумного остатка, остатка со дна вакуумной дистилляционной колонны, сырья для атмосферной колонны, продукта из горячего сепаратора низкого давления, продукта жидкого топлива, кубового остатка вакуумной колонны после добавления дистиллятных нефтепродуктов.

Следует отметить, что либо скорость образования осадка, либо концентрацию можно изменить при использовании системы двухкомпонентного катализатора, но не обязательно обе одновременно, в зави-

симости от тонкостей эксплуатации установки. Например, когда установку эксплуатируют со значительно более высокой общей производительностью превращенных продуктов, общее количество кубового продукта после разделения (например, путем горячей сепарации, атмосферной перегонки и/или вакуумной перегонки) может быть снижено особенно в случаях, когда более высокая производительность достигается за счет использования более высокой температуры и конверсии при равной пропускной способности. В таком случае измеренная концентрация осадка в жидком продукте или другом технологическом потоке может быть равна или выше, чем при эксплуатации в начальных условиях, даже когда абсолютная скорость образования осадка ниже.

Термин "загрязнение" относится к образованию нежелательной фазы (загрязнителя), которая препятствует обработке. Загрязнителем обычно является углеродсодержащий материал или твердое вещество, которое откладывается и собирается в технологическом оборудовании. Загрязнение оборудования может привести к потере продукции из-за отключения оборудования, сниженной производительности оборудования, увеличенного потребления энергии из-за теплоизоляционной способности отложений загрязнителя в теплообменниках или нагревателях, увеличенных затрат на техническое обслуживание для очистки оборудования, сниженной эффективности фракционирующих колонн и сниженной реакционной способности гетерогенного катализатора.

"Скорость загрязнения оборудования" до и после модернизации реактора гидрокрекинга для использования системы двухкомпонентного катализатора может быть определена по меньшей мере одной из: (i) частотой требуемой очистки теплообменника; (ii) частотой переключения на запасные теплообменники; (iii) частотой замен фильтра; (iv) частотой очисток или замен фильтра грубой очистки; (v) скоростью снижения температур обшивки в оборудовании, в том числе в оборудовании, выбранном из теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн; (vi) скоростью увеличения температуры металла печной трубы; (vii) скоростью увеличения рассчитанных факторов термического сопротивления загрязнению теплообменников и печей; (viii) скоростью увеличения перепада давления на теплообменниках; (ix) частотой очистки атмосферных и/или вакуумных дистилляционных колонн; или (x) частотой капитальных ремонтов.

Термин "тяжелое нефтяное сырье" относится к тяжелой нефти, битуминозным нефтяным пескам, остатку из бочки и кубовому остатку, оставшегося от традиционной технологической установки (например, висбрейкинг-остаток) и любым другим низкокачественным материалам, которые содержат значительное количество высококипящих углеводородных фракций и/или которые включают в себя значительное количество асфальтенов, которые могут дезактивировать гетерогенный катализатор и/или вызвать или привести к образованию предшественников кокса и осадку. Примеры тяжелого нефтяного сырья включают в себя, но не ограничиваются ими, тяжелую нефть Lloydminster, битумы Cold Lake, битумы Athabasca, кубовые остатки атмосферных колонн, кубовые остатки вакуумных колонн, кубовый остаток (или "гудрон"), остаточный пек, вакуумный остаток (например, Ural VR, Arab Medium VR, Athabasca VR, Cold Lake VR, Maya VR и Chichimene VR), деасфальтизированные жидкости, полученные деасфальтизацией растворителя, асфальтеновые жидкости, полученные в качестве побочного продукта деасфальтизации, и нелетучие жидкие фракции, которые остаются после обработки сырой нефти, битума из нефтеносных песков, сжиженного угля, нефтеносных сланцев или сырья из каменноугольной смолы для дистилляции, горячей сепарации, экстракции растворителем и тому подобного. В целях дальнейшего примера, кубовый остаток атмосферных колонн (АТВ) может иметь условную точку начала кипения минимум 343°C (650°F) хотя понятно, что граница кипения фракций может варьироваться среди нефтеперерабатывающих заводов и достигать 380°C (716°F). Кубовый остаток вакуумных колонн может иметь условную точку начала кипения минимум 524°C (975°F) хотя понятно, что граница кипения фракций может варьироваться среди нефтеперерабатывающих заводов и достигать 538°C (1000°F) или даже 565°C (1050°F).

Термины "асфальтен" и "асфальтены" относятся к материалам в тяжелом нефтяном сырье, которые обычно нерастворимы в парафиновых растворителях, таких как пропан, бутан, пентан, гексан и гептан. Асфальтены могут включать слои конденсированных кольцевых соединений, удерживаемых вместе гетероатомами, такими как сера, азот, кислород и металлы. Асфальтены в широком смысле включают разнообразные сложные соединения, имеющие от 80 до 1200 атомов углерода с преобладающими молекулярными массами, что установлено растворной технологией в интервале 1200-16900. Примерно 80-90% металлов в сырой нефти содержится в асфальтеновой фракции, которая вместе с более высокой концентрацией неметаллических гетероатомов делает асфальтеновые молекулы более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводороды в сырой нефти. Предположительная структура молекулы асфальтена, разработанная A.G. Bridge и сотрудниками при Chevron, изображена на фиг. 1. Как правило, асфальтены обычно определяют на основе результатов способов определения нерастворимых веществ, и можно использовать более одного определения асфальтенов. В частности, широко используемое определение асфальтенов представляет собой нерастворимые в гептане за вычетом нерастворимых в толуоле (т.е. асфальтены растворимы в толуоле, осадки и остатки, нерастворимые в толуоле, не считаются асфальтенами). Асфальтены, определенные таким образом, могут называться "C₇-асфальтенами". Однако альтернативное определение можно также использовать с равной достоверностью, измеренной как не-

растворимые в пентане за вычетом нерастворимых в толуоле и обычно называемых "C₅-асфальтенами". В примерах настоящего изобретения используют определение C₇-асфальтенов, но может быть легко заменено на определение C₅-асфальтенов.

"Качество" тяжелой нефти может быть измерено по меньшей мере одной характеристикой, выбранной из, но не ограниченной ею: (i) точкой кипения; (ii) концентрацией серы; (iii) концентрацией азота; (iv) концентрацией металлов; (v) молекулярной массой; (vi) соотношением водорода к углероду; (vii) содержанием асфальтенов; и (viii) склонностью к образованию осадка.

"Низкокачественная тяжелая нефть" и/или "смесь низкокачественного сырья" может обладать по меньшей мере одной низкокачественной характеристикой по сравнению с тяжелым нефтяным сырьем, выбранной из, но не ограниченной ею: (i) более высокой температурой кипения; (ii) более высокой концентрацией серы; (iii) более высокой концентрацией азота; (iv) более высокой концентрацией металлов; (v) более высокой молекулярной массой (часто указываемая более высокой плотностью и вязкостью); (vi) более низким соотношением водорода к углероду; (vii) более высоким содержанием асфальтенов; и (viii) большей склонностью к образованию осадка.

Термин "выгодное сырье" относится к низкокачественным видам тяжелой нефти и низкокачественным смесям тяжелого нефтяного сырья, обладающих по меньшей мере одной низкокачественной характеристикой по сравнению с исходным тяжелым нефтяным сырьем. У выгодного сырья также, как правило, более низкая рыночная стоимость (или цена) по сравнению с исходным сырьем.

Термины "гидрокрекинг" и "гидроконверсия" относятся к способу, главной целью которого является снижение интервала кипения тяжелого нефтяного сырья и, в котором значительная часть сырья превращается в продукты с интервалами кипения ниже, чем у исходного сырья. Гидрокрекинг или гидроконверсия обычно включает фрагментацию более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулярные фрагменты, имеющие меньшее число атомов углерода и более высокое соотношение водорода к углероду. Механизм, по которому происходит гидрокрекинг, обычно включает образование углеводородных свободных радикалов во время термической фрагментации с последующим блокированием концов свободных радикалов или фрагментов водородом. Атомы водорода или радикалы, которые взаимодействуют с углеводородными свободными радикалами во время гидрокрекинга, могут быть образованы на или при активных каталитических центрах.

Термин "гидроочистка" относится к операциям, главной целью которых является удаление примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и следы металлов из сырья и насыщение олефинов, и/или стабилизация углеводородных свободных радикалов путем их взаимодействия с водородом вместо того, чтобы позволить им взаимодействовать друг с другом. Главная цель не состоит в изменении интервала кипения сырья. Гидроочистка чаще всего осуществляется с использованием реактора с неподвижным слоем, хотя другие реакторы гидроочистки также могут быть использованы для гидроочистки, примером которых является реактор гидроочистки с кипящим слоем.

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

Термин "реактор гидрокрекинга" относится к любому сосуду, в котором главной целью является гидрокрекинг (т.е. снижение интервала кипения) сырья в присутствии водорода и катализатора гидрокрекинга. Реакторы гидрокрекинга характеризуются наличием впускного отверстия, в которое могут быть введены тяжелое нефтяное сырье и водород, выпускного отверстия, из которого могут быть выведены обогащенное сырье или материал, и достаточной тепловой энергии для того, чтобы образовывать углеводородные свободные радикалы, для того, чтобы вызвать фрагментацию более крупных углеводородных молекул на более мелкие молекулы. Примеры реакторов гидрокрекинга включают, но не ограничиваются ими, суспензионнофазные реакторы (т.е. двухфазная газо-жидкостная система), реакторы с кипящим слоем (т.е. трехфазная система газ-жидкость-твердое вещество), реакторы с неподвижным слоем (т.е. трехфазная система, которая включает в себя подачу жидкости, прикапывающую вниз или текущую вверх через неподвижный слой твердого гетерогенного катализатора с водородом, обычно текущую прямооточно, но, возможно, противоточно, к тяжелой нефти).

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

Термин "газожидкостной суспензионнофазный реактор гидрокрекинга" относится к реактору гидроочистки, который включает в себя непрерывную жидкую фазу и газообразную дисперсную фазу, которая образует "суспензию" газообразных пузырьков в жидкой фазе. Жидкая фаза обычно содержит углеводородное сырье, которое может содержать низкую концентрацию диспергированных частиц металл-сульфидного катализатора, и газообразная фаза обычно содержит газообразный водород, сероводород и выпаренные низкокипящие углеводородные продукты. Жидкая фаза может при необходимости включать

растворитель - донор водорода. Термин "трехфазный газ-жидкость-твердое вещество суспензионный реактор гидрокрекинга" используется, когда твердый катализатор используется вместе с жидкостью и газом. Газ может содержать водород, сероводород и выпаренные низкокипящие углеводородные продукты. Термин "суспензионнофазный реактор" в широком смысле относится к реакторам обоих типов (например, реакторам с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, реакторам с частицами катализатора микронного размера или более крупными частицами и реакторам, которые включают и то и другое).

Термины "твердый гетерогенный катализатор", "гетерогенный катализатор" и "катализатор на носителе" относятся к катализаторам, обычно используемым в системах гидроочистки с кипящим слоем и неподвижным слоем, включая катализаторы, предназначенные главным образом для гидрокрекинга, гидроконверсии, гидродеметаллизации и/или гидроочистки.

Гетерогенный катализатор обычно содержит: (i) носитель катализатора, имеющий большую площадь поверхности и взаимосоединенные каналы или поры; и (ii) мелкие активные частицы катализатора, такие как сульфиды кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, диспергированные в каналах или порах. Поры носителя обычно имеют ограниченный размер для поддержания механической целостности гетерогенного катализатора и предотвращения разрушения и образования излишних мелких частиц в реакторе. Гетерогенные катализаторы могут быть получены в виде цилиндрических гранул, цилиндрических экструдатов, других форм, таких как трилистники, кольца, седла или тому подобное, или сферические твердые вещества.

Термины "диспергированные частицы металлсульфидного катализатора" и "диспергированный катализатор" относятся к частицам катализатора, имеющим размер частиц, который составляет менее 1 мкм (субмикрон), например менее примерно 500 нм в диаметре или менее примерно 250 нм в диаметре, или менее примерно 100 нм в диаметре, или менее примерно 50 нм в диаметре или менее примерно 25 нм в диаметре, или менее примерно 10 нм в диаметре, или менее примерно 5 нм в диаметре. Термин "диспергированные частицы металлсульфидного катализатора" может включать молекулярные или молекулярно-дисперсные каталитические соединения. Термин "диспергированные частицы металлсульфидного катализатора" исключает частицы сульфида металла и агломераты частиц сульфида металла, которые составляют более 1 мкм.

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

Термины "остаточные частицы катализатора" относятся к частицам катализатора, которые остаются с обогащенным материалом при перемещении из одного сосуда в другой (например, из реактора гидроочистки в сепаратор и/или другой реактор гидроочистки).

Термин "кондиционированное сырье" относится к углеводородному сырью, в котором предшественник катализатора был объединен и смешан настолько полно, что при разложении предшественника катализатора и образовании активного катализатора катализатор содержал диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, образованные *in situ* в сырье.

Термины "обогащать", "обогащение" и "обогащенное", при использовании для описания сырья, которое подвергается или было подвергнуто гидроочистке, или готового материала или продукта, относятся к одному или нескольким из уменьшения молекулярной массы сырья, снижения интервала кипения сырья, снижения концентрации асфальтенов, снижения концентрации углеводородных свободных радикалов и/или снижения количества примесей, таких как сера, азот, кислород, галогениды и металлы.

Термин "интенсивность" обычно относится к количеству энергии, которое вводят в тяжелую нефть во время гидроочистки, и часто связано с рабочей температурой реактора гидроочистки (т.е. более высокая температура связана с более высокой интенсивностью, более низкая температура связана с низкой интенсивностью) в сочетании с продолжительностью упомянутого температурного воздействия. Повышенная интенсивность обычно увеличивает количество продуктов конверсии, производимых реактором гидроочистки, включая как желаемые продукты, так и нежелательные продукты конверсии. Желательные продукты конверсии включают углеводороды с уменьшенной молекулярной массой, точкой кипения и удельной плотностью, которые могут включать конечные продукты, такие как нефть, дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, воск, жидкое топливо и тому подобное. Другие желательные продукты конверсии включают более высококипящие углеводороды, которые могут быть дополнительно обработаны с использованием традиционных способов очищения и/или перегонки. Нежелательные продукты конверсии включают кокс, осадок, металлы и другие твердые материалы, которые могут оседать на оборудовании для гидроочистки и вызывать загрязнение, такого как внутренние компоненты реакторов, сепараторов, фильтров, труб, колонн, теплообменников и гетерогенного катализатора.

Нежелательные продукты конверсии также могут относиться к непрореагировавшим остаткам, которые остаются после перегонки, такие как кубовый остаток атмосферной колонны ("АТВ") или кубовый остаток вакуумной колонны ("ВТВ"). Сведения к минимуму нежелательных продуктов конверсии сни-

жает загрязнение оборудования и отключения оборудования, необходимые для очистки оборудования. Тем не менее, может существовать желательное количество непрореагировавших остатков для того, чтобы оборудование для разделения ниже по потоку функционировало должным образом и/или для обеспечения жидкой транспортной среды для содержания кокса, осадка, металлов и других твердых материалов, которые могли бы в противном случае откладываться на и загрязнять оборудование, если бы не были перенесены прочь оставшимися остатками.

В дополнение к температуре "интенсивность" может быть связана с одной или обеими "конверсией" и "пропускной способностью". Вне зависимости от того, что повышенная интенсивность включает повышенную конверсию и/или повышенную или сниженную пропускную способность, она может зависеть от качества тяжелого нефтяного сырья и/или массового баланса всей системы гидроочистки. Например, когда желательно превратить большее количество исходного материала и/или предоставить большее количество материала для оборудования, расположенного ниже по потоку, повышенная интенсивность может в первую очередь включать повышенную пропускную способность без необходимости увеличения фракционной конверсии. Это может включать случаи, когда фракции остатков (АТВ и/или VTB) продаются в качестве жидкого топлива, и увеличенная конверсия без увеличенной пропускной способности может снизить количество этого продукта. В случае, когда желательно увеличить соотношение обогащенных материалов к фракциям остатков, может быть желательным в первую очередь увеличить конверсию без необходимости увеличения пропускной способности. Когда качество тяжелой нефти, введенной в реактор гидроочистки, колеблется, может быть желательным избирательно повышать или снижать одну или обе, конверсию и пропускную способность, чтобы поддерживать желаемое соотношение обогащенных материалов к фракциям остатков и/или желаемому абсолютному количеству или количеству полученного(ых) конечного(ых) продукта(ов).

Термины "конверсия" и "степень превращения" относятся к соотношению, часто выраженному в процентах, тяжелой нефти, которая превращается в более низкокипящие и/или более низкомолекулярные материалы. Конверсия выражается в процентах от исходного содержания остатка (т.е. компонентов с точкой кипения больше определенной границы кипения фракций остатка), который превращается в продукты с точкой кипения меньше, чем заданная граница кипения фракций. Определение границы кипения фракций остатка может варьироваться и может номинально включать в себя 524°C (975°F), 538°C (1000°F), 565°C (1050°F) и тому подобное. Ее можно измерить анализом разгонкой потоков сырья и продукта, чтобы определить концентрацию компонентов с точкой кипения больше, чем определенная граница кипения фракций. Степень превращения выражается как $(F-P)/F$, где F представляет собой количество остатка в объединенных потоках сырья, а P представляет собой количество в объединенных потоках продуктов, где содержание сырья и остатка продукта основано на одном и том же определении границы кипения фракций. Количество остатка чаще всего определяется на основе массы компонентов с точкой кипения больше определенной границы кипения фракций, но также могут использоваться объемные или молярные определения.

Термин "пропускная способность" относится к количеству исходного материала, который вводят в реактор гидроочистки в зависимости от времени. Пропускная способность может быть выражена в объемных единицах, таких как баррелей в день или в массовом выражении, таком как метрические тонны в час. При общем использовании пропускная способность определяется как массовая или объемная скорость подачи только собственно тяжелого нефтяного сырья (например, кубовый остаток вакуумной колонны или тому подобное). Определение обычно не включает количества разбавителей или других компонентов, которые иногда могут быть включены в общее сырье для установки гидроконверсии, хотя также может быть использовано определение, которое включает эти другие компоненты.

"Скорость получения превращенных продуктов" представляет собой абсолютную скорость, которая может быть выражена в объемных единицах, таких как баррелей в день или в массовом выражении, например, таком как метрические тонны в час. "Скорость получения превращенных продуктов" не следует путать с выпуском продукции или эффективностью, которые иногда ошибочно называют "скоростью" (например, скорость получения на единицу скорости подачи или скорость получения на единицу превращенного сырья). Следует принимать во внимание, что фактические числовые значения, как начальной скорости получения превращенных продуктов, так и повышенной скорости получения превращенных продуктов являются специфическими для отдельного производственного объекта и зависят от мощности этого объекта. Поэтому справедливо сравнить производительность установки или объекта, о котором идет речь до и после модернизации, но не в сопоставление с другой установкой или объектом, построенным с другой мощностью.

II. Системы и реакторы гидроочистки с кипящим слоем.

На фиг. 2А-2D схематично изображены неограничивающие примеры систем и реакторов гидроочистки с кипящим слоем, используемые для гидроочистки углеводородного сырья, такого как тяжелая нефть, которые могут быть модернизированы с использованием системы двухкомпонентного катализатора в соответствии с изобретением. Следует понимать, что пример систем и реакторов гидроочистки с кипящим слоем может включать в себя промежуточное разделение, интегрированную гидроочистку и/или интегрированный гидрокрекинг.

На фиг. 2А схематически проиллюстрирован реактор гидроочистки с кипящим слоем 10, используемый в системе гидрокрекинга LC-Fining, разработанной C-E Lummus. Реактор с кипящим слоем 10 включает в себя впускное отверстие 12 вблизи дна, через которое вводятся сырье 14 и сжатый газообразный водород 16, и выпускное отверстие 18 сверху, через которое выводится гидроочищенный материал 20.

Реактор 10 дополнительно включает в себя зону разрыхленного катализатора 22, содержащую гетерогенный катализатор 24, который поддерживается в разрыхленном или псевдооживленном состоянии в противовес силе тяжести путем восходящего движения жидких углеводородов и газа (схематически изображенных в виде пузырьков 25) через реактор с кипящим слоем 10. Нижний конец зоны разрыхленного катализатора 22 ограничен распределительной сетчатой решеткой 26, которая отделяет зону разрыхленного катализатора 22 от нижней зоны 28 свободной от гетерогенного катализатора, расположенной между дном реактора с кипящим слоем 10 и распределительной сетчатой решеткой 26. Распределительная сетчатая решетка 26 выполнена с возможностью равномерного распределения газообразного водорода и углеводородов через реактор и предотвращает падение гетерогенного катализатора 24 под действием силы тяжести в нижнюю зону 28 свободную от гетерогенного катализатора. Верхний конец зоны разрыхленного катализатора 22 представляет собой высоту, на которой сила тяжести, действующая вниз, начинает становиться равной или превышать гидростатическую подъемную силу вверх движущегося сырья и газа через реактор с кипящим слоем 10, тогда как гетерогенный катализатор 24 достигает заданного уровня разрыхления или разделения. Над зоной разрыхленного катализатора 22 находится верхняя зона 30 свободная от гетерогенного катализатора.

Углеводороды и другие материалы в реакторе с кипящим слоем 10 непрерывно рециркулируют из верхней зоны 30 свободной от гетерогенного катализатора в нижнюю зону 28 свободную от гетерогенного катализатора с помощью рециркулирующего канала 32, расположенного в центре реактора с кипящим слоем 10, соединенного с эбуляционным насосом 34 на дне реактора с кипящим слоем 10. В верхней части рециркуляционного канала 32 находится воронкообразная рециркуляционная чаша 36, через которую подается сырье из верхней зоны 30 свободной от гетерогенного катализатора. Материал, транспортированный вниз через рециркуляционный канал 32, поступает в нижнюю зону 28 свободную от катализатора и затем проходит вверх через распределительную сетчатую решетку 26 и в зону разрыхленного катализатора 22, где он смешивается со свежедобавленным сырьем 14 и газообразным водородом 16, поступающим в реактор с кипящим слоем 10 через впускное отверстие 12. Непрерывное циркулирование смешанных материалов вверх через реактор с кипящим слоем 10 преимущественно поддерживает гетерогенный катализатор 24 в разрыхленном или псевдооживленном состоянии в зоне разрыхленного катализатора 22, минимизирует образование каналов, контролирует скорости реакции и сохраняет тепло, выделяемое реакциями экзотермического гидрирования до безопасного уровня.

Свежий гетерогенный катализатор 24 вводят в реактор с кипящим слоем 10, например в зону разрыхленного катализатора 22, через впускную трубу катализатора 38, которая проходит через верхнюю часть реактора с кипящим слоем 10 и непосредственно в зону разрыхленного катализатора 22. Отработанный гетерогенный катализатор 24 выводится из зоны разрыхленного катализатора 22 через трубу для выведения катализатора 40, которая проходит от нижнего конца зоны разрыхленного катализатора 22 через распределительную сетчатую решетку 26 и нижнюю часть реактора с кипящим слоем 10. Следует понимать, что труба для выведения катализатора 40 неспособна различать полностью отработанный катализатор, частично отработанный, но активный катализатор от свежедобавленного катализатора, так что неравномерное распределение гетерогенного катализатора 24 обычно выводится из реактора с кипящим слоем 10 в качестве "отработанного" катализатора.

Обогащенный материал 20, выведенный из реактора с кипящим слоем 10, может быть введен в сепаратор 42 (например, горячий сепаратор, промежуточный сепаратор с перепадом давления или дистилляционную колонну, например, атмосферную или вакуумную). Сепаратор 42 разделяет одну или несколько летучих фракций 46 от нелетучей фракции 48.

На фиг. 2В схематично проиллюстрирован реактор с кипящим слоем 110, используемый в системе гидрокрекинга H-Oil, разработанной Hydrocarbon Research Incorporated и в настоящее время лицензированной Axens. Реактор с кипящим слоем 110 включает в себя впускное отверстие 112, через которое вводятся тяжелое нефтяное сырье 114 и газообразный водород 116, находящийся под давлением, и выпускное отверстие 118, через которое извлекается обогащенный материал 120. Зона разрыхленного катализатора 122, содержащая гетерогенный катализатор 124, ограничена распределительной сетчатой решеткой 126, которая отделяет зону разрыхленного катализатора 122 от нижней зоны 128 свободной от катализатора, между дном реактора 110 и распределительной сетчатой решеткой 126 и верхним концом 129, который определяет приблизительную границу между зоной разрыхленного катализатора 122 и верхней зоной 130 свободной от катализатора. Пунктирная граница раздела 131 схематически изображает приблизительный уровень гетерогенного катализатора 124, когда он не находится в разрыхленном или псевдооживленном состоянии.

Материалы непрерывно рециркулируют в реакторе 110 посредством рециркуляционного канала 132, соединенного с эбуляционным насосом 134, расположенным снаружи реактора 110. Материалы

транспортируются через воронкообразную чашу 136 из верхней зоны 130, свободной от катализатора. Рециркуляционная чаша 136 является спиралеобразной, которая помогает отделять пузырьки водорода 125 от рециркулирующего материала 132 для предотвращения кавитации эбуляционного насоса 134.

Рециркулирующий материал 132 входит в нижнюю зону 128 свободную от катализатора, где он смешивается со свежим сырьем 116 и газообразным водородом 118, и смесь проходит через распределительную сетчатую решетку 126 и в зону разрыхленного катализатора 122. Свежий катализатор 124 вводится в зону разрыхленного катализатора 122 через впускную трубу катализатора 136, а отработанный катализатор 124 выводится из зоны разрыхленного катализатора 122 через трубу для выведения катализатора 140.

Основное различие между реактором с кипящим слоем H-Oil 110 и реактором с кипящим слоем LC-Fining 10 является расположение эбуляционного насоса. Эбуляционный насос 134 в реакторе H-Oil 110 расположен снаружи реакционной камеры. Рециркулирующее сырье вводится через канал рециркуляции 141 на дне реактора 110. Канал рециркуляции 141 включает в себя распределитель 143, который способствует равномерному распределению материалов через нижнюю зону 128 свободную от катализатора. Показано, что обогащенный материал 120 отправляется в сепаратор 142, который разделяет одну или несколько летучих фракций 146 от нелетучей фракции 148.

На фиг. 2С схематично проиллюстрирована система гидроочистки с кипящим слоем 200, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем. Система гидроочистки 200, примером которой является установка гидроочистки LC-Fining, может включать в себя три реактора с кипящим слоем 210, расположенные последовательно для обогащения сырья 214. Сырье 214 вводится в первый реактор с кипящим слоем 210а вместе с газообразным водородом 216, оба из которых проходят через соответствующие нагреватели перед входом в реактор. Обогащенный материал 220а из первого реактора с кипящим слоем 210а вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 во второй реактор с кипящим слоем 210b. Обогащенный материал 220b из второго реактора с кипящим слоем 210b вводится вместе с дополнительным газообразным водородом 216 в третий реактор с кипящим слоем 210с.

Следует понимать, что один или несколько промежуточных сепараторов могут быть при необходимости размещены между первым и вторым реакторами 210а, 210b и/или вторым и третьим реакторами 210b, 210с, чтобы удалить более низкокипящие фракции и газы из нелетучей фракции, содержащей жидкие углеводороды и остаточные диспергированные частицы металлсульфидного катализатора. Может быть желательным удаление низших алканов, таких как гексаны и гептаны, которые являются ценными топливными продуктами, но плохими растворителями для асфальтенов. Удаление летучих материалов между несколькими реакторами увеличивает выработку ценных продуктов и повышает растворимость асфальтенов в углеводородной жидкой фракции, подаваемой в нижестоящий(ие) реактор(ы). Оба повышают эффективность всей системы гидроочистки.

Обогащенный материал 220с из третьего реактора с кипящим слоем 210с направляется в высокотемпературный сепаратор 242а, который разделяет летучие и нелетучие фракции. Летучая фракция 246а проходит через теплообменник 250, который предварительно нагревает газообразный водород 216 перед введением в первый реактор с кипящим слоем 210а. Немного охлажденная летучая фракция 246а направляется в сепаратор средней температуры 242b, который отделяет оставшуюся летучую фракцию 246b от полученной жидкой фракции 248b, которая образуется в результате охлаждения теплообменником 250. Оставшаяся летучая фракция 246b направляется вниз по течению в сепаратор низкой температуры 246с для дальнейшего разделения на газовую фракцию 252с и дегазированную жидкую фракцию 248с.

Жидкая фракция 248а из сепаратора высокой температуры 242а отправляется вместе с полученной жидкой фракцией 248b из сепаратора средней температуры 242b в сепаратор низкого давления 242d, который отделяет обогащенный водородом газ 252d от дегазированной жидкой фракции 248d, которую затем смешивают с дегазированной жидкой фракцией 248с из сепаратора низкой температуры 242с и фракционируют на продукты. Газообразная фракция 252с из сепаратора низкой температуры 242с очищается на отходящий газ, продувочный газ и газообразный водород 216. Газообразный водород 216 сжимается, смешивается с подпиточным газообразным водородом 216а и пропускается через теплообменник 250 и вводится в первый реактор с кипящим слоем 210а вместе с сырьем 216 или вводится непосредственно во второй и третий реакторы с кипящим слоем 210b и 210с.

На фиг. 2D схематично проиллюстрирована система гидроочистки с кипящим слоем 200, содержащая несколько реакторов с кипящим слоем, аналогичную системе, проиллюстрированной на фиг. 2С, но демонстрирующая промежуточный сепаратор 221, расположенный между вторым и третьим реакторами 210b, 210с (хотя промежуточный сепаратор 221 может быть расположен между реакторами первой и второй ступени 210а, 210b). Как изображено, выходящий поток из реактора второй ступени 210b входит в промежуточный сепаратор 221, который может быть сепаратором высокого давления и высокой температуры. Жидкую фракцию из сепаратора 221 объединяют с частью рециркулирующего водорода из линии 216 и затем направляют в реактор третьей ступени 210с. Паровая фракция из промежуточного сепаратора 221 обходит реактор третьей ступени 210с, смешивается с выходящим потоком из реактора третьей ступени 210с и затем поступает в сепаратор высокой температуры 242а.

Это позволяет более легким, более насыщенным компонентам, сформированным в реакторах первых двух ступеней, обходить реактор третьей ступени 210с. Преимуществами этого являются: (1) сниженная паровая нагрузка на реактор третьей ступени, которая увеличивает объемное использование реактора третьей ступени для превращения оставшихся тяжелых компонентов и (2) сниженная концентрация "антирастворителя" компонентов (насыщенных углеводородов), которые могут дестабилизировать асфальтены в реакторе третьей ступени 210с.

В предпочтительных вариантах осуществления системы гидроочистки сконструированы и эксплуатируются с целью содействия реакциям гидрокрекинга, по сравнению с гидроочисткой, который является менее тяжелой формой гидроочистки. Гидрокрекинг включает в себя разрушение углерод-углеродных молекулярных связей, и, в частности, уменьшение молекулярной массы более крупных углеводородных молекул и/или раскрытие кольца ароматических соединений. С другой стороны, гидроочистка главным образом включает в себя гидрирование ненасыщенных углеводородов с минимальным разрушением или без разрушения углерод-углеродных молекулярных связей. Для содействия гидрокрекингу, а не просто реакциям гидроочистки реактор(ы) гидроочистки предпочтительно эксплуатируются при температуре в интервале от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в интервале от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C) предпочтительно эксплуатируются при давлении в интервале от примерно 1000 фунтов на квадратный дюйм (6,9 МПа) до примерно 3000 фунтов на квадратный дюйм (20,7 МПа), более предпочтительно в интервале от примерно 1500 фунтов на квадратный дюйм (10,3 МПа) до примерно 2500 фунтов на квадратный дюйм (17,2 МПа), и предпочтительно эксплуатируются при объемной скорости (например, часовой объемной скорости жидкости или LHSV, определяемой как отношение поданного объема к объему реактора в час) в интервале от примерно 0,05 ч⁻¹ до примерно 0,45 ч⁻¹, более предпочтительно в интервале от примерно 0,15 ч⁻¹ до примерно 0,35 ч⁻¹. Различия между гидрокрекингом и гидроочисткой также может быть выражено относительно конверсии остатка (где гидрокрекинг приводит к существенной конверсии более высококипящих в более низкокипящие углеводороды, тогда как в гидроочистке этого не происходит). Раскрытые в настоящем документе системы гидроочистки могут приводить к конверсии остатка в интервале от примерно 40% до примерно 90%, предпочтительно в интервале от примерно 55% до примерно 80%. Предпочтительный интервал конверсии, как правило, зависит от типа сырья по причине различий в сложности обработки среди различных видов сырья. Как правило, конверсия будет по меньшей мере на 5% выше, предпочтительно по меньшей мере на 10% выше, по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем перед модернизацией с использованием системы двухкомпонентного катализатора, как раскрыто в настоящем документе.

III. Модернизированный реактор гидроочистки с кипящим слоем.

На фиг. 3А, 3В, 3С и 3D представлены блок-схемы, которые иллюстрируют примерные способы модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора и получения незначительного загрязнения осадком.

На фиг. 3А более конкретно проиллюстрирован способ, содержащий: (А) первоначально эксплуатирующийся реактор с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях и образования осадка, и способствование загрязнению при заданной скорости; (В) добавление или образование *in situ* диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с формированием модернизированного реактора с системой двухкомпонентного катализатора; и (С) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком, чем при начальной эксплуатации реактора с кипящим слоем.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления гетерогенный катализатор, используемый при первоначальной эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальном состоянии, представляет собой коммерчески доступный катализатор, обычно используемый в реакторных системах с кипящим слоем. Чтобы максимизировать эффективность, начальные условия реактора преимущественно находятся на уровне, при котором образование осадка и загрязнение оборудования поддерживаются на приемлемых уровнях. Увеличение образования осадка (абсолютная скорость образования и/или повышенное мас.% осадка по меньшей мере в одном технологическом потоке) без модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может, следовательно, привести к повышенному загрязнению оборудования, что в противном случае потребовало бы более частых остановок и очистки реактора гидроочистки и соответствующего оборудования, такого как трубы, колонны, нагреватели, теплообменники, гетерогенный катализатор и/или сепарационное оборудование.

Для получения незначительного загрязнения осадком, например, путем увеличения скорости получения превращенных продуктов и/или скорости образования осадка и/или концентрации осадка по меньшей мере в одном технологическом потоке (например, путем увеличения интенсивности реактора и/или скорости получения превращенных продуктов) без увеличения загрязнения оборудования и необходимости более частого отключения и обслуживания, реактор с кипящим слоем модернизируют с использованием системы двухкомпонентного катализатора, содержащую гетерогенный катализатор и диспергированные частицы металлсульфидного катализатора. Эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком может включать в себя эксплуата-

цию с повышенной конверсией и/или повышенной пропускной способностью, чем при эксплуатации в начальных условиях. Также как правило, включают в себя эксплуатацию модернизированного реактора при повышенной температуре и увеличение образования осадка и скорости загрязнения оборудования. Однако получение незначительного загрязнения осадком приводит к меньшему загрязнению оборудования и снижению частоты отключений и очистке, когда осадок образуется с заданной скоростью или мас.% в технологическом потоке.

В одном варианте осуществления способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем, которая включает в себя один или несколько реакторов с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (1) эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях, включая начальную производительность превращенных продуктов, начальную скорость образования осадка и/или концентрацию в технологическом потоке и начальную скорость загрязнения оборудования; (2) затем модернизацию реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком, приводящее к меньшему загрязнению оборудования при заданной скорости образования осадка и/или концентрации по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

В одном варианте осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) получение превращенных продуктов с той же или аналогичной скоростью, что и начальная производительность превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) получение осадка с пониженной скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит с пониженной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях и, где скорость загрязнения оборудования снижается в большей степени, чем снижение скорости образования осадка и/или концентрации.

В другом варианте осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) получение превращенных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная производительность превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) получение осадка со скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке, которые не превышают начальную скорость образования осадка и/или концентрацию при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит со сниженной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях.

В еще одном варианте осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (i) получение превращенных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная производительность превращенных продуктов при эксплуатации в начальных условиях; (ii) получение осадка с более высокой скоростью и/или концентрацией, чем начальная скорость образования осадка и/или концентрация при эксплуатации в начальных условиях; и (iii) загрязнение оборудования происходит со скоростью, которая не превышает начальную скорость загрязнения оборудования при эксплуатации в начальных условиях.

В одном варианте осуществления производительность превращенных продуктов увеличивается при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере одной из: (i) более высокой температурой и более высокой конверсией при такой же или аналогичной пропускной способности по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях; (ii) более высокой температурой и более высокой пропускной способностью при такой же или аналогичной конверсии по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях; или (iii) более высокой температурой, более высокой пропускной способностью и более высокой конверсией по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления пропускная способность может быть увеличена по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления конверсия может быть увеличена по меньшей мере на 2,5%, по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях. В некоторых вариантах осуществления температура может быть увеличена по меньшей мере на 2,5°C, по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией в начальных условиях.

В некоторых вариантах осуществления после модернизации реактора с кипящим слоем с использо-

ванием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка и/или концентрация в технологическом потоке поддерживается или увеличивается по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией, а скорость загрязнения оборудования снижается по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка увеличивается по меньшей мере на 2, 10, 20 или 33% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования сохраняется или снижается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке увеличивается по меньшей мере на 2, 10, 20 или 33% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования сохраняется или снижается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка снижается по меньшей мере на 2, 10, 30 или 50% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается на еще больший процент по сравнению с первоначальной скоростью загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления после модернизации с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке снижается по меньшей мере на 2, 10, 30 или 50% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается на еще больший процент по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

На фиг. 3В изображена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для снижения загрязнения оборудования в большей степени, чем снижение образования осадка, что является вариантом осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3А. На фиг. 3В более конкретно проиллюстрирован способ, содержащий: (А) первоначально эксплуатирующийся реактор с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях с образованием осадка с заданной скоростью или концентрацией в технологическом потоке и содействием загрязнению оборудования с заданной скоростью; (В) добавление или образование *in situ* диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реактор с кипящим слоем с формированием модернизированного реактора с системой двухкомпонентного катализатора; и (С) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора для снижения скорости образования осадка и/или концентрации и снижения скорости загрязнения оборудования на больший процент, чем процентное снижение скорости образования осадка или концентрации.

В одном варианте осуществления способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем, которая включает в себя один или несколько реакторов с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (1) эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях, включая начальную скорость образования осадка и/или концентрации в технологическом потоке и начальную скорость загрязнения оборудования; (2) затем модернизацию реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора со сниженной скоростью образования осадка и/или концентрацией и сниженной скоростью загрязнения оборудования со степенью снижения, которая больше, чем снижение скорости образования осадка и/или концентрации. В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем включает в себя снижение скорости образования осадка и/или концентрации в технологическом потоке по меньшей мере на 2, 10, 30 или 50% по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией и снижение скорости загрязнения оборудования по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

На фиг. 3С представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для снижения загрязнения оборудования при аналогичном образовании осадка, который является вариантом осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3А. На фиг. 3С более конкретно проиллюстрирован способ, содержащий: (А) первоначально эксплуатирующийся реактор с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях с получением осадка с заданной скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке и содействием загрязнению оборудования при заданной скорости; (В) добавление или образование *in situ* диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реакторе с кипящим слоем с формированием модернизированного реактора с системой двухкомпонентного катализатора; и (С) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора при такой же или аналогичной скорости образования осадка и/или концентрации и более низкой скорости загрязнения оборудования.

В одном варианте осуществления способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем,

которая включает в себя один или несколько реакторов с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (1) эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях, включая начальную скорость образования осадка и/или концентрацию в технологическом потоке и начальную скорость загрязнения оборудования; (2) затем модернизацию реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора при такой же или аналогичной скорости образования осадка и/или концентрации и при сниженной скорости загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем включает в себя снижение скорости загрязнения оборудования по меньшей мере на 5, 25, 50 или 75% по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования.

На фиг. 3D представлена блок-схема, иллюстрирующая примерный способ модернизации реактора с кипящим слоем для повышения образования осадка без увеличения скорости загрязнения оборудования, что является вариантом осуществления способа, проиллюстрированного на фиг. 3A. На фиг. 3D более конкретно проиллюстрирован способ, содержащий: (A) первоначально эксплуатирующийся реактор с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях с получением осадка с заданной скоростью и/или концентрацией в технологическом потоке и содействием загрязнению оборудования при заданной скорости; (B) добавление или образование *in situ* диспергированных частиц металлсульфидного катализатора в реакторе с кипящим слоем с формированием модернизированного реактора с системой двухкомпонентного катализатора; и (C) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора при более высокой скорости образования осадка и/или концентрации и без снижения скорости загрязнения оборудования.

В одном варианте осуществления способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем, которая включает в себя один или несколько реакторов с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком содержит: (1) эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти в начальных условиях, включая начальную скорость образования осадка и/или концентрацию в технологическом потоке и начальную скорость загрязнения оборудования; (2) затем модернизацию реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из диспергированных частиц металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и (3) эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора при более высокой скорости образования осадка и/или концентрации и при такой же или более низкой скорости загрязнения оборудования. В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем включает в себя повышение скорости образования осадка и/или концентрации осадка в технологическом потоке по меньшей мере на 2, 10, 20 или 33% по сравнению с начальной скоростью образования осадка и/или концентрацией.

Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут быть получены отдельно и затем добавлены в реактор с кипящим слоем с образованием системы двухкомпонентного катализатора. Альтернативно или в дополнение, по меньшей мере, часть диспергированных частиц металлсульфидного катализатора может быть получена *in situ* внутри реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металлсульфидного катализатора преимущественно образуются *in situ* внутри всего объема тяжелого нефтяного сырья. Это может быть достигнуто путем первоначального перемешивания предшественника катализатора со всем объемом тяжелого нефтяного сырья с образованием кондиционированного сырья и последующего нагревания кондиционированного сырья с разложением предшественника катализатора, и содействием или позволением каталитическому металлу взаимодействовать с серой и/или серосодержащими молекулами в тяжелой нефти и/или добавленных к тяжелой нефти с образованием диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

Предшественник катализатора может быть нефтерастворимым и иметь температуру разложения в интервале от примерно 100°C (212°F) до примерно 350°C (662°F) или в интервале от примерно 150°C (302°F) до примерно 300°C (572°F) или в интервале от примерно 175°C (347°F) до примерно 250°C (482°F). Примеры предшественников катализатора включают металлоорганические комплексы или соединения, более конкретно нефтерастворимые соединения или комплексы переходных металлов и органических кислот, имеющие температуру разложения или интервал достаточно высокий, чтобы избежать значительного разложения при перемешивании с тяжелым нефтяным сырьем в подходящих условиях перемешивания. При перемешивании предшественника катализатора с разбавителем нефтепродуктов целесообразно поддерживать разбавитель при температуре, ниже которой происходит значительное разложение предшественника катализатора. Специалист в данной области может в соответствии с настоящим изобретением выбрать профиль температуры перемешивания, который приводит к тщательному перемешиванию выбранной композиции предшественника без существенного разложения до образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора.

Примеры предшественников катализатора включают, но не ограничиваются ими, 2-этилгексаноат молибдена, октоат молибдена, нафтанат молибдена, нафтанат ванадия, октоат ванадия, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил ванадия и пентакарбонил железа. Другие предшественники катализатора включают соли молибдена, содержащие некоторое количество катионных атомов молибдена и некоторое количество карбоксилатных анионов по меньшей мере из 8 атомов углерода и, которые являются по меньшей мере одними из (а) ароматических, (б) алициклических или (с) разветвленных ненасыщенных и алифатических. В качестве примера каждый карбоксилатный анион может иметь от 8 до 17 атомов углерода или от 11 до 15 атомов углерода. Примеры карбоксилатных анионов, которые попадают по меньшей мере в одну из вышеперечисленных категорий, включают карбоксилатные анионы, полученные из карбоновых кислот, выбранных из группы, состоящей из 3-циклопентилпропионовой кислоты, циклогексанмасляной кислоты, бифенил-2-карбоновой кислоты, 4-гептилбензойной кислоты, 5-фенилвалериановой кислоты, гераниевой кислоты (3,7-диметил-2,6-октадиеновой кислоты) и их комбинаций.

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

Предшественники катализатора с более высокой термической стабильностью могут иметь первую температуру разложения выше 210°C, выше примерно 225°C, выше примерно 230°C, выше примерно 240°C, выше примерно 275°C или выше примерно 290°C. Такие предшественники катализатора могут иметь предельную температуру разложения выше 250°C или выше примерно 260°C, или выше примерно 270°C, или выше примерно 280°C, или выше примерно 290°C, или выше примерно 330°C.

Специалист в данной области может в соответствии с настоящим изобретением выбрать профиль температуры перемешивания, который приводит к тщательному перемешиванию выбранной композиции предшественника без существенного разложения до образования диспергированных частиц металсульфидного катализатора.

Несмотря на то, что в объем настоящего изобретения входит непосредственно смесь композиции предшественника катализатора с тяжелым нефтяным сырьем, в таких случаях следует соблюдать осторожность, чтобы смешивать компоненты в течение времени, достаточного для тщательного перемешивания композиции предшественника в сырье до того, как произошло существенное разложение композиции предшественника. Например, патент США № 5578197 на имя Суг и др., раскрытие которого включено в качестве ссылки, описывает способ, посредством которого 2-этилгексаноат молибдена перемешивали с кубовым остатком битума вакуумной колонны в течение 24 часов до того, как полученную смесь нагревали в реакционном сосуде с образованием каталитического соединения и для осуществления гидрокрекинга (см. колонку 10, строки 4-43). В то время как 24-часовое перемешивание в условиях испытания может быть полностью приемлемым, такое длительное время перемешивания делает некоторые промышленные эксплуатации чрезмерно дорогими. Для обеспечения тщательного перемешивания предшественника катализатора в тяжелой нефти перед нагреванием с образованием активного катализатора осуществляют несколько этапов перемешивания с помощью различных смесительных устройств до нагревания кондиционированного сырья. Они могут включать один или несколько встроенных смесителей с малыми сдвиговыми усилиями, за которыми следуют один или несколько смесителей с высокими сдвиговыми усилиями, за которыми следуют буферный резервуар и циркуляционная система, за которыми следуют один или несколько многоступенчатых насосов высокого давления, используемых для поддержания давления сырьевого потока перед введением его в реактор для гидроочистки.

В некоторых вариантах осуществления кондиционированное сырье предварительно нагревают с использованием нагревательного устройства до входа в реактор гидроочистки, для того чтобы образовать, по меньшей мере, часть диспергированных частиц металсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти. В других вариантах осуществления кондиционированное сырье нагревают или дополнительно нагревают в реакторе гидроочистки, для того чтобы образовать, по меньшей мере, часть диспергированных частиц металсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.

В некоторых вариантах осуществления диспергированные частицы металсульфидного катализатора могут быть образованы в многоступенчатом процессе. Например, нефтерастворимая композиция предшественника катализатора может быть предварительно смешана с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника. Примеры подходящих углеводородных разбавителей включают, но не ограничиваются ими, вакуумный газойль (который, как правило, имеет номинальный интервал кипения 360-524°C) (680-975°F), нефтяная эмульсия (декантат) или рецикловый газойль (которые, как правило, имеют номинальный интервал кипения 360-550°C) (680-1022°F) и газойль (который, как правило, имеет номинальный интервал кипения 200-360°C) (392-680°F), часть тяжелого нефтяного сырья и других углеводородов, которые номинально кипят при температуре выше примерно 200°C.

Соотношение предшественника катализатора к разбавителю из жидких нефтепродуктов, используемого для получения разбавленной смеси предшественника, может находиться в интервале от примерно 1:500 до примерно 1:1 или в интервале от примерно 1:150 до примерно 1:2, или в интервале от примерно 1:100 до примерно 1:5 (например, 1:100, 1:50, 1:30 или 1:10).

Количество каталитического металла (например, молибдена) в разбавленной смеси предшественника предпочтительно находится в интервале от примерно 100 м.д. до примерно 7000 м.д. по массе разбавленной смеси предшественника, более предпочтительно в интервале от примерно 300 м.д. до примерно 4000 м.д. по массе разбавленной смеси предшественника.

Предшественник катализатора предпочтительно перемешивают с углеводородным разбавителем ниже температуры, при которой значительная часть композиции предшественника катализатора разлагается. Перемешивание может быть осуществлено при температуре в интервале от примерно 25°C (77°F) до примерно 250°C (482°F) или в интервале от примерно 50°C (122°F) до примерно 200°C (392°F), или в интервале от примерно 75°C (167°F) до примерно 150°C (302°F) для образования разбавленной смеси предшественника. Температура, при которой образуется разбавленная смесь предшественника, может зависеть от температуры разложения и/или других характеристик предшественника катализатора, который используется и/или характеристик углеводородного разбавителя, такой как вязкость.

Предшественник катализатора предпочтительно перемешивают с разбавителем из жидких нефтепродуктов в течение промежутка времени в интервале от примерно 0,1 с до примерно 5 мин или в интервале от примерно 0,5 с до примерно 3 мин или в интервале от примерно 1 с до 1 мин. Фактическое время перемешивания зависит, по меньшей мере, немного от температуры (т.е., которая влияет на вязкость текучих сред) и интенсивности перемешивания. Интенсивность перемешивания зависит, по меньшей мере, частично, от количества ступеней, например, для встроенного статического смесителя.

Предварительное перемешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которую затем перемешивают с тяжелым нефтяным сырьем, значительно помогает в основательном и тщательном перемешивании предшественника катализатора в сырье, особенно в относительно короткий период времени необходимый для крупномасштабных промышленных эксплуатации. Образование разбавленной смеси предшественника сокращает общее время перемешивания посредством (1) уменьшения или устранения различий в растворимости между более полярным предшественником катализатора и более гидрофобным тяжелым нефтяным сырьем, (2) уменьшения или устранения различий в реологии между предшественником катализатора и тяжелым нефтяным сырьем и/или (3) разрушения молекул предшественника катализатора с образованием растворенного вещества в углеводородном разбавителе, которое наиболее легко диспергируется в тяжелом нефтяном сырье.

Затем разбавленную смесь предшественника объединяют с тяжелым нефтяным сырьем и перемешивают в течение времени, достаточного в некотором смысле, чтобы диспергировать предшественник катализатора по всему сырью с образованием кондиционированного сырья, в котором предшественник катализатора тщательно перемешивают в тяжелой нефти до термического разложения и образования активных частиц металлосульфидного катализатора. Чтобы получить достаточное перемешивание предшественника катализатора в тяжелом нефтяном сырье, разбавленную смесь предшественника и тяжелое нефтяное сырье преимущественно перемешивают в течение периода времени в интервале от примерно 0,1 с до примерно 5 мин или в интервале от примерно 0,5 с до примерно 3 мин, или в интервале от примерно 1 с до примерно 3 мин. Увеличение интенсивности и/или сдвиговой энергии процесса с перемешиванием обычно сокращают время, необходимое для осуществления интенсивного перемешивания.

Примеры смесительного устройства, которое может быть использовано для осуществления интенсивного перемешивания предшественника катализатора и/или разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью, включают, но не ограничиваются ими, перемешивание с высоким сдвиговым усилием, такое как перемешивание, созданное в сосуде с пропеллерной мешалкой или турбинным колесом; несколько статических встроенных смесителей; несколько статических встроенных смесителей в комбинации со встроенными смесителями с высокими сдвиговыми усилиями; несколько статических встроенных смесителей в комбинации со встроенными смесителями с высокими сдвиговыми усилиями, за которыми следует буферный резервуар; комбинации вышеупомянутого, за которыми следуют один или несколько многоступенчатых центробежных насосов; и один или несколько многоступенчатых центробежных насосов. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления непрерывное, а не периодическое перемешивание может быть выполнено с использованием высокоэнергетических насосов, имеющих несколько камер, в которых композицию предшественника катализатора и тяжелого нефтяного сырья встряхивают и перемешивают, как часть самого процесса накачки. Вышеупомянутый смесительный аппарат также может быть использован для процесса предварительного перемешивания, рассмотренного выше, в котором предшественник катализатора перемешивают с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника катализатора.

В случае тяжелого нефтяного сырья, которое является твердым или чрезвычайно вязким при комнатной температуре, такое сырье может быть преимущественно нагрето, для того чтобы смягчить его и создать сырье, имеющее достаточно низкую вязкость, чтобы обеспечить хорошее перемешивание нефте-

растворимого предшественника катализатора в композиции сырья. Вообще, снижение вязкости тяжелого нефтяного сырья сократит время, необходимое для основательного и тщательного перемешивания нефтерастворимой композиции предшественника катализатора в сырье.

Тяжелое нефтяное сырье и предшественник катализатора и/или разбавленную смесь предшественника преимущественно перемешивают при температуре в интервале от примерно 25°C (77°F) до примерно 350°C (662°F) или в интервале от примерно 50°C (122°F) до примерно 300°C (572°F) или в интервале от примерно 75°C (167°F) до примерно 250°C (482°F), чтобы получить кондиционированное сырье.

В случае, когда предшественник катализатора перемешивают непосредственно с тяжелым нефтяным сырьем без предварительного образования разбавленной смеси предшественника, может быть выгодным смешивать предшественник катализатора и тяжелое нефтяное сырье ниже температуры, при которой значительная часть композиции предшественника катализатора разлагается. Однако в случае, когда предшественник катализатора предварительно смешивают с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, которую затем смешивают с тяжелым нефтяным сырьем, может быть допустимо, чтобы тяжелое нефтяное сырье находилось на уровне или выше температуры разложения предшественника катализатора. Это связано с тем, что углеводородный разбавитель экранирует отдельные молекулы предшественника катализатора и предотвращает их агломерацию с образованием более крупных частиц, временно изолирует молекулы предшественника катализатора от тепла тяжелой нефти во время перемешивания и облегчает дисперсию молекул предшественника катализатора достаточно быстро по всему объему тяжелого нефтяного сырья до разложения с высвобождением металла. Кроме того, дополнительный нагрев сырья может быть необходим для высвобождения сероводорода из серосодержащих молекул в тяжелой нефти с образованием частиц металлсульфидного катализатора. Таким образом, постепенное разбавление предшественника катализатора позволяет получить высокий уровень дисперсии в тяжелом нефтяном сырье, приводящий к образованию высокодиспергированных частиц металлсульфидного катализатора, даже если сырье находится при температуре выше температуры разложения предшественника катализатора.

После того, как предшественник катализатора хорошо перемешали по всему объему тяжелой нефти с получением кондиционированного сырья, эту композицию затем нагревают, чтобы вызвать разложение предшественника катализатора для высвобождения из него каталитического металла, способствовать или позволить ему взаимодействовать с серой внутри тяжелой нефти и/или добавленной в тяжелую нефть, и образовать активные частицы металлсульфидного катализатора. Металл из предшественника катализатора может первоначально образовать оксид металла, который затем взаимодействует с серой в тяжелой нефти с получением соединения сульфида металла, которое образует готовый активный катализатор. В случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает в себя достаточную или избыточную серу, готовый активированный катализатор может быть образован *in situ* путем нагревания тяжелого нефтяного сырья до температуры, достаточной для выделения из него серы. В некоторых случаях сера может выделяться при той же температуре, при которой разлагается композиция предшественника. В других случаях может потребоваться дополнительное нагревание до более высокой температуры.

Если предшественник катализатора тщательно перемешивают по всему объему тяжелой нефти, по меньшей мере, значительная часть ионов высвобожденного металла будет достаточно защищена или экранирована от других ионов металла, так что они могут образовывать молекулярно-диспергированный катализатор при взаимодействии с серой с образованием соединения сульфида металла. В некоторых случаях может произойти незначительная агломерация, приводящая к образованию частиц катализатора коллоидного размера. Однако считается, что при проведении тщательного перемешивания предшественника катализатора по всему объему сырья до термического разложения предшественника катализатора можно получить отдельные молекулы катализатора, а не коллоидные частицы. Просто смешивание, хотя и не в достаточной мере смешивание, предшественника катализатора с сырьем, как правило, вызывает образование крупных агломерированных соединений сульфида металла, которые имеют размер микрона или больше.

Чтобы образовать диспергированные частицы металлсульфидного катализатора кондиционированное сырье нагревают до температуры в интервале от примерно 275°C (527°F) до примерно 450°C (842°F) или в интервале от примерно 310°C (590°F) до примерно 430°C (806°F), или в интервале от примерно 330°C (626°F) до примерно 410°C (770°F).

Начальная концентрация каталитического металла, обеспечиваемая диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, может находиться в интервале от примерно 1 м.д. до примерно 500 м.д. по массе тяжелого нефтяного сырья или в интервале от примерно 5 м.д. до примерно 300 м.д., или в интервале от примерно 10 м.д. до примерно 100 м.д. Катализатор может стать более концентрированным, поскольку летучие фракции удаляются из фракции остатка.

В случае, когда тяжелое нефтяное сырье включает значительное количество молекул асфальтенов, диспергированные частицы металлсульфидного катализатора могут предпочтительно ассоциироваться с молекулами асфальтенов или оставаться в непосредственной близости к ним. Молекулы асфальтенов могут иметь большее сродство к частицам металлсульфидного катализатора, поскольку молекулы асфальтенов, как правило, являются более гидрофильными и менее гидрофобными, чем другие углеводо-

роды, содержащиеся в тяжелой нефти. Так как частицы металлсульфидного катализатора имеют склонность быть очень гидрофильными, отдельные частицы или молекулы будут стремиться мигрировать в сторону более гидрофильных фрагментов или молекул в тяжелом нефтяном сырье.

Тогда как сильнополярная природа частиц металлсульфидного катализатора вызывает или позволяет им связываться с молекулами асфальтенов, именно общая несовместимость между высокополярными каталитическими соединениями и гидрофобной тяжелой нефтью требует вышеупомянутого тщательного или основательного перемешивания композиции предшественника катализатора в тяжелой нефти до разложения и образования активных каталитических частиц. Так как соединения металлического катализатора являются высокополярными, они не могут быть эффективно диспергированы в тяжелой нефти, если они добавлены непосредственно в нее. С практической точки зрения образование небольших частиц активного катализатора приводит к большому количеству частиц катализатора, которые предоставляют более равномерно распределенные каталитические участки по всему объему тяжелой нефти.

IV. Модернизированный реактор с кипящим слоем.

На фиг. 4 схематично изображена примерная модернизированная система гидроочистки с кипящим слоем 400, которая может быть использована в раскрытых способах и системах. Система гидроочистки с кипящим слоем 400 включает в себя модернизированный реактор с кипящим слоем 430 и горячий сепаратор 404 (или другой сепаратор, такой как дистилляционная колонна). Для создания модернизированного реактора с кипящим слоем 430 предшественник катализатора 402 первоначально предварительно смешивают с углеводородным разбавителем 404 в одном или нескольких смесителях 406 с образованием смеси предшественника катализатора 409. Смесь предшественника катализатора 409 добавляют к сырью 408 и смешивают с сырьем в одном или нескольких смесителях 410 с образованием кондиционированного сырья 411. Кондиционированное сырье подается в буферный резервуар 412 с циркуляционным насосом 414, чтобы вызвать дальнейшее перемешивание и диспергирование предшественника катализатора в кондиционированном сырье.

Кондиционированное сырье из буферного резервуара 412 нагнетается одним или несколькими насосами 416, проходит через предварительный нагреватель 418 и подается в реактор с кипящим слоем 430 вместе с газообразным водородом 420 под давлением через впускное отверстие 436, расположенное у дна или вблизи дна реактора с кипящим слоем 430. Тяжелый нефтяной материал 426 в реакторе с кипящим слоем 430 содержит диспергированные частицы металлсульфидного катализатора, схематически изображенные как частицы катализатора 424.

Тяжелое нефтяное сырье 408 может содержать любое желательное сырье из ископаемого топлива и/или его фракцию, включая, но не ограничиваясь ими, одну или несколько видов тяжелой нефти, битуминозные нефтяные пески, остаток бочковых фракций из сырой нефти, кубовый остаток атмосферной колонны, кубовый остаток вакуумной колонны, каменноугольную смолу, сжиженный уголь и другие фракции остатка. В некоторых вариантах осуществления тяжелое нефтяное сырье 408 может включать значительную фракцию высококипящих углеводородов (т.е. номинально с температурой или выше 343°C (650°F), более предпочтительно номинально с температурой или выше примерно 524°C (975°F)) и/или асфальтены. Асфальтены представляют собой сложные углеводородные молекулы, которые включают в себя относительно низкое соотношение водорода к углероду, что является результатом достаточного количества конденсированных ароматических и нафтеновых колец с парафиновыми боковыми цепями (смотри фиг. 1). Слои, состоящие из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, удерживаются вместе гетероатомами, такими как сера или азот и/или полиметиленовыми мостиками, тиоэфирными связями и комплексами ванадия и никеля. Асфальтеновая фракция также содержит более высокое содержание серы и азота, чем сырая нефть или остальная часть вакуумного остатка, и также содержит более высокие концентрации углеродобразующих соединений (т.е. те, которые образуют предшественники кокса и осадок).

Реактор с кипящим слоем 430 дополнительно включает зону разрыхленного катализатора 442, содержащую гетерогенный катализатор 444. Нижняя зона 448 свободная от гетерогенного катализатора расположена ниже зоны разрыхленного катализатора 442, а верхняя зона 450 свободная от гетерогенного катализатора расположена над зоной разрыхленного катализатора 442. Диспергированные частицы металлсульфидного катализатора 424 диспергированы по всему материалу 426 в реакторе с кипящим слоем 430, включая зону разрыхленного катализатора 442, зоны 448, 450, 452 свободные от гетерогенного катализатора, тем самым будучи доступными для содействия реакциям обогащения в пределах, составляющих зоны, свободные от катализатора, в реакторе с кипящим слоем до его модернизации с включением системы двухкомпонентного катализатора.

Для содействия гидрокрекингу, а не просто реакциям гидроочистки реактор(ы) гидроочистки предпочтительно эксплуатируют при температуре в интервале от примерно 750°F (399°C) до примерно 860°F (460°C), более предпочтительно в интервале от примерно 780°F (416°C) до примерно 830°F (443°C), предпочтительно эксплуатируют при давлении в интервале от примерно 1000 фунтов на квадратный дюйм (6,9 МПа) до примерно 3000 фунтов на квадратный дюйм (20,7 МПа), более предпочтительно в интервале от примерно 1500 фунтов на квадратный дюйм (10,3 МПа) до примерно 2500 фунтов на квадратный дюйм (17,2 МПа), и предпочтительно эксплуатируют при объемной скорости (LHSV) в интервале

от примерно 0,05 до примерно 0,45 ч⁻¹, более предпочтительно в интервале от примерно 0,15 до примерно 0,35 ч⁻¹. Различие между гидрокрекинг и гидроочисткой также может быть выражено относительно конверсии остатка (где гидрокрекинг приводит к существенной конверсии более высококипящих в более низкокипящие углеводороды, тогда как в гидроочистке этого не происходит). Раскрытие в настоящем документе системы гидроочистки могут приводить к конверсии остатка в интервале от примерно 40 до примерно 90%, предпочтительно в интервале от примерно 55 до примерно 80%. Предпочтительный интервал конверсии, как правило, зависит от типа сырья по причине различий в сложности обработки среди различных видов сырья. Как правило, конверсия будет по меньшей мере на 5% выше, предпочтительно по меньшей мере на 10% выше, по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем перед модернизацией с использованием системы двухкомпонентного катализатора, как раскрыто в настоящем документе.

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

Свежий гетерогенный катализатор 444 вводится в реактор с кипящим слоем 430 через входную трубу катализатора 458, а отработанный гетерогенный катализатор 444 отводится через трубу для выведения катализатора 460. В то время как труба для выведения катализатора 460 неспособна различать полностью отработанный катализатор, частично отработанный, но активный катализатор от свежего катализатора, существование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора 424 обеспечивает дополнительную каталитическую активность в зоне разрыхленного катализатора 442, рециркуляционном канале 452 и в нижней и верхней зонах 448, 450 свободных от гетерогенного катализатора. Добавление водорода к углеводородам за пределами гетерогенного катализатора 444 сводит к минимуму образование осадка и предшественников кокса, которые часто ответственны за дезактивацию гетерогенного катализатора.

Реактор с кипящим слоем 430 дополнительно включает в себя выпускное отверстие 438 на вершине или вблизи нее, через которое отводится превращенный материал 440. Превращенный материал 440 вводится в горячий сепаратор или дистилляционную колонну 404. Горячий сепаратор или дистилляционная колонна 404 разделяет на одну или несколько летучих фракций 405, которые выводятся из верхней части горячего сепаратора 404, из фракции остатка 407, которая извлекается со дна горячего сепаратора или дистилляционной колонны 404. Фракция остатка 407 содержит остаточные частицы металлсульфидного катализатора, схематически изображенные как частицы катализатора 424. При желании, по меньшей мере, часть фракции остатка 407 может быть возвращена обратно в реактор с кипящим слоем 430, чтобы образовать часть загружаемого материала и подать дополнительные частицы металлсульфидного катализатора. Альтернативно, фракция остатка 407 может быть дополнительно обработана с использованием технологического оборудования ниже по потоку, такого как другой реактор с кипящим слоем. В этом случае сепаратор 404 может быть промежуточным сепаратором.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с получением незначительного загрязнения осадком при использовании системы двухкомпонентного катализатора приводит к снижению загрязнения оборудования при любой заданной скорости образования осадка и/или концентрации.

Например, скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к частоте отключений теплообменника для очистки, которая равна или меньше по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к частоте остановок атмосферной и/или вакуумной дистилляционной колонны для очистки, которая равна или меньше по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к частоте замен или очистки фильтров и фильтров грубой очистки, которая равна или меньше по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к частоте переключений на запасные теплообменники, которая равна или меньше по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может

приводить к пониженной скорости снижения температур обшивки в оборудовании, выбранном из одного или нескольких теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн по сравнению с начальной эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к пониженной скорости увеличения температуры металла печной трубы по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

К тому же или альтернативно скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора может приводить к пониженной скорости увеличения рассчитанных факторов термического сопротивления загрязнению теплообменников по сравнению с начальной эксплуатацией реактора с кипящим слоем.

В некоторых вариантах осуществления эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем при использовании системы двухкомпонентного катализатора может приводить к скорости образования осадка и/или концентрации, которая равна, меньше или больше по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем. В некоторых вариантах осуществления концентрация осадка может быть основана на измерении осадка в одном или нескольких из: (1) продукте кубового остатка атмосферной колонны; (2) продукте кубового остатка вакуумной колонны; (3) продукте из горячего сепаратора низкого давления; или (4) продукте жидкого топлива до или после добавления дистиллятных нефтепродуктов.

V. Экспериментальные исследования и результаты.

Следующие данные результатов испытаний демонстрируют эффекты и преимущества модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора, состоящей из гетерогенного катализатора и диспергированных частиц металлсульфидного катализатора при гидроочистке тяжелой нефти. Сравнительные исследования проводили с использованием коммерческой установки с кипящим слоем и показали, что использование системы двухкомпонентного катализатора в модернизированной системе гидроочистки с кипящим слоем приводит к незначительному загрязнению осадком. Установкой, используемой для примеров, была трехступенчатая установка с кипящим слоем. Из-за патентного характера эксплуатации коммерческой установки рабочие параметры предоставляются в относительном, а не в абсолютном выражении.

Тяжелый вакуумный газойль может быть использован в качестве углеводородного разбавителя для диспергирования предшественника катализатора и образования смеси предшественника, которая затем добавляется и смешивается с тяжелым нефтяным сырьем с образованием кондиционированного сырья. Перемешивание количества предшественника катализатора с количеством углеводородного разбавителя образует количество смеси предшественника катализатора, которое затем может быть перемешано с тяжелым нефтяным сырьем для достижения целевой загрузки диспергированного катализатора в кондиционированном сырье. В качестве иллюстрации, где желательна целевая загрузка в 30 м.д. диспергированного металлсульфидного катализатора в кондиционированном сырье (где загрузка выражается на основе концентрации металла), смесь предшественника катализатора может быть получена с концентрацией металла в 3000 м.д. Смеситель с большим сдвиговым усилием может быть использован для перемешивания смеси предшественника, состоящей из углеводородного разбавителя и предшественника катализатора (например, 2-этилгексаноат молибдена) с тяжелым нефтяным сырьем с образованием кондиционированного сырья. Должное перемешивание может быть достигнуто путем первого предварительного перемешивания предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием смеси предшественника.

Как упоминалось выше, следующие примеры были выполнены в коммерческой установке с кипящим слоем. Установкой, используемой для примеров, была трехступенчатая установка с кипящим слоем. Из-за патентного характера эксплуатации коммерческой установки рабочие параметры предоставляются в относительном выражении.

Сравнительный пример 1.

Коммерческая установка с кипящим слоем для сравнительного примера 1 эксплуатировалась в исходном состоянии без использования диспергированной каталитической добавки, используемой для образования диспергированных частиц сульфида металла системы двухкомпонентного катализатора. Для обработки тяжелого нефтяного сырья использовали только коммерческий гетерогенный разрыхленный (кипящий) катализатор на носителе в стандартном количестве. Реакторы с кипящим слоем эксплуатировали при базовой температуре, причем все три ступени реактора работали при одной и той же средне-взвешенной температуре слоя (WABT). Технологической загрузкой был вакуумный остаток Urals, из расчета 538°C (1000°F) границы кипения фракции остатка, и установку эксплуатировали при базовой скорости подачи, обычно выраженной как часовая объемная скорость жидкости (LHSV), которая определяется как объемная скорость подачи, поделенная на объем теплового реактора.

В вышеуказанных базовых условиях был достигнут базовый уровень конверсии остатка, где конверсию определяют из расчета 538°C+фракция вакуумного остатка. После выхода из реакторной системы конвергированный реакционный поток обрабатывали посредством серии разделений, которые включали атмосферную перегонку и вакуумную перегонку, приводящие к извлечению продукта из кубового

остатка вакуумной колонны (VTV). Базовую концентрацию осадка измеряли в этом продукте VTV с использованием метода IP-375.

Во время эксплуатации коммерческой установки в исходном состоянии сравнительного примера 1 несколько теплообменников, расположенных ниже по потоку от секции реактора с кипящим слоем, контролировали на наличие признаков загрязнения. Они включали в себя три последовательных теплообменника, расположенных ниже по потоку от вакуумной дистилляционной колонны, которые используются для снижения температуры продукта кубового остатка вакуумной колонны. Применительно к этим примерам они обозначаются как VTV охладитель № 1, VTV охладитель № 2 и VTV охладитель № 3. Система также включала в себя теплообменник, который предназначается для охлаждения вспомогательной фракции, обозначенного как охладитель вспомогательной фракции и теплообменник, который снижает температуру кубового остатка атмосферной колонны, обозначаемый как ATV охладитель. "Вспомогательная фракция" представляет собой поток продукта, получаемый выше продукта VTV в вакуумной дистилляционной колонне. Загрязнение измеряли на основе перепада давления в каждом из этих теплообменников, измеренных в единицах давления кПа. Скорость загрязнения выражается как среднесуточная скорость увеличения перепада давления в течение нескольких дней, выраженная в кПа/день.

Результаты загрязнения показаны ниже после примера 2 в таблице. Все пять контролируемых теплообменников показали заметные скорости загрязнения в интервале от 37 кПа/день для охладителя вспомогательной фракции до 196 кПа/день для ATV охладителя. Скорости загрязнения для трех VTV охладителей составляли от 45 до 124 кПа/день. Эти скорости являются значительными и указывают на скорость загрязнения теплообменника, достаточную для необходимого регулярного отключения отдельных теплообменников для очистки. Чтобы удовлетворить эту потребность, коммерческая установка была оборудована параллельными теплообменниками, которые позволяют очищать ключевые теплообменники, не прекращая эксплуатацию установки.

Пример 2.

В примере 2 использовали такую же коммерческую установку, которая описана в сравнительном примере 1. Однако установка была модернизирована для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора, содержащей коммерческий гетерогенный разрыхленный (кипящий) катализатор на носителе в таком же количестве вместе с диспергированными частицами металлсульфидного катализатора, образованным с использованием хорошо диспергированного предшественника катализатора.

Диспергированный предшественник катализатора добавляли к технологической загрузке в количестве, достаточном для предоставления 35 м.д. по массе каталитического металла молибдена в расчете на количество сырья вакуумного остатка. Скорость подачи сырья вакуумного остатка Ural поддерживалась с такой же базовой скоростью, что и в сравнительном примере 1.

В примере 2 температуры реактора, выраженные как средневзвешенная температура слоя, были увеличены на 9°C по сравнению с базовой температурой, используемой в сравнительном примере 1. Все три ступени реактора были увеличены в температуре на такое же количество и, следовательно, продолжали работать на равных WABT в трех реакторах. Это увеличение температуры привело к увеличению конверсии остатка на 9,4 процентные точки по сравнению с базовой конверсией в сравнительном примере 1. Это обычно должно приводить к значительному увеличению концентрации осадка в продукте кубового остатка вакуумной колонны. Однако из-за влияния системы двухкомпонентного катализатора, используемой в примере 2, измеренная концентрация осадка (с использованием метода IP-375) в кубовом остатке вакуумной колонны была в 0,95 раз выше базовой концентрации сравнительного примера 1 или почти такой же концентрацией осадка.

Специалист в данной области должен ожидать, что с концентрацией осадка, которая почти такая же, как в сравнительном примере 1, можно ожидать, что способ, использованный в примере 2, будет показывать аналогичные скорости загрязнения теплообменника. Однако фактические скорости загрязнения, наблюдаемые для примера 2, были существенно ниже, чем в сравнительном примере 1. Как показано в таблице, скорости загрязнения для VTV охладителей варьировались от 0,01 кПа/день для VTV охладителя № 1 до 41 кПа/день для VTV охладителя № 3. Это соответствует снижению скорости загрязнения на немислимые 99,9% для VTV охладителя № 1, на 71,1% для VTV охладителя № 2 и на 66,9% для VTV охладителя № 3. Аналогичным образом, скорости загрязнения для охладителя вспомогательной фракции и ATV охладителя были значительно ниже, чем в сравнительном примере 1, с уменьшением на 97,3% и 93,4% соответственно.

Наблюдение резко пониженной скорости загрязнения при почти одинаковой концентрации осадка измеренного методом IP-375 в продукте кубового остатка вакуумной колонны указывает на то, что состав осадка значительно изменяется под действием диспергированной каталитической добавки по настоящему изобретению и, что образуется осадок с уменьшенной склонностью к загрязнению.

Сравнительный пример 2 и пример 1

	Не диспергированный катализатор	Диспергированный катализатор (35 м.д. Мо в сырье вакуумного остатка)
Средневзвешенная температура слоя, °С	Базовая	Базовая + 9°С
Конверсия остатка, W% из расчета 538°С границы кипения фракции	Базовая	Базовая + 9,4%
Осадок, измеренный методом ИР-375, в кубовом остатке вакуумной колонны, относительный	Базовая	0.95 Базовую *

	Скорость теплообменника увеличения давления) кПа/день	загрязнения (скорость перепада)	% Снижение в скорости загрязнения
VTB Охладитель №1	+90	+0,1	99,9%
VTB Охладитель №2	+45	+13	71,1%
VTB Охладитель №3	+124	+41	66,9%
Охладитель вспомогательной фракции	+37	+1	97,3%
АТВ Охладитель	+196	+13	93,4%

Настоящее изобретение может быть воплощено в других конкретных формах, не отступая от его объема или существенных характеристик. Описанные варианты осуществления должны рассматриваться во всех отношениях только как иллюстративные, а не ограничительные. Следовательно, объем изобретения определяется прилагаемой формулой изобретения, а не предшествующим описанием. Все изменения, которые попадают в значение и интервал эквивалентности формулы изобретения, должны быть охвачены в пределах ее объема.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ модернизации системы гидроочистки с кипящим слоем, которая включает в себя один или несколько реакторов с кипящим слоем, с получением незначительного загрязнения осадком, содержащий

эксплуатацию реактора с кипящим слоем с использованием гетерогенного катализатора в начальных условиях гидроочистки, для получения начального технологического потока, содержащего продукты конверсии и осадок, включающий гидроочистку тяжелой нефти при начальной скорости получения превращенных продуктов, начальной скорости образования осадка и/или начальной концентрации осадка в начальном технологическом потоке и начальной скорости загрязнения оборудования;

затем модернизацию реактора с кипящим слоем путем формирования модернизированного реактора с системой двухкомпонентного катализатора, содержащей диспергированные частицы металлсульфидного катализатора и гетерогенного катализатора; и

эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора для гидроочистки тяжелой нефти, где указанный реактор содержит осадок, вызывающий незначительные загрязнения, по сравнению с осадком в начальном технологическом потоке, приводящий к тому, что загрязнение оборудования уменьшается по меньшей мере на 5% для данной скорости образования осадка и/или его концентрации, по сравнению с эксплуатацией реактора с кипя-

щим слоем при начальных условиях; где

при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора, по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях, скорость получения превращенных продуктов увеличена по меньшей мере на 2,5%, за счет по меньшей мере одного из следующего:

(i) более высокой температуры, увеличенной по меньшей мере на 2,5°C, более высокой конверсии, увеличенной по меньшей мере на 2,5%, и при пропускной способности, по меньшей мере, на таком же уровне по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях;

(ii) более высокой температуры, увеличенной по меньшей мере на 2,5°C, и более высокой пропускной способности, увеличенной по меньшей мере на 2,5%, и при конверсии, по меньшей мере, на таком же уровне по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях;

(iii) более высокой температуры, увеличенной по меньшей мере на 2,5°C, и более высокой пропускной способности, увеличенной по меньшей мере на 2,5%, и при более высокой конверсии, увеличенной по меньшей мере на 2,5% по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях; и

где скорость загрязнения оборудования определяют при эксплуатации реактора в начальных условиях и при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора, по меньшей мере по одному из следующих показателей процесса:

(i) частота требуемой очистки теплообменников;

(ii) частота переключения на запасные теплообменники;

(iii) частота замен фильтра;

(iv) частота очисток или замен фильтра грубой очистки;

(v) скорость снижения температур обшивки в оборудовании, в том числе в оборудовании, выбранном из теплообменников, сепараторов или дистилляционных колонн;

(vi) скорость увеличения температуры металла печной трубы;

(vii) скорость увеличения рассчитанных факторов термического сопротивления загрязнению теплообменников и печей;

(viii) скорость увеличения перепада давления на теплообменниках;

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

(x) частота капитальных ремонтов.

2. Способ по п.1, в котором эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит:

эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем при более высокой интенсивности работы реактора по сравнению с начальной интенсивностью работы, и получение конвертированных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная скорость получения конвертированных продуктов при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях, и при этом:

образование осадка при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем происходит с пониженной скоростью и/или концентрацией по сравнению с начальной скоростью образования и/или концентрацией осадка, когда эксплуатацию реактора с кипящим слоем осуществляют в начальных условиях; и

загрязнение оборудования системы гидроочистки происходит с пониженной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования, когда эксплуатацию реактора с кипящим слоем осуществляют в начальных условиях, и при этом скорость загрязнения оборудования снижается в большей степени, чем снижение скорости образования и/или концентрации осадка.

3. Способ по п.1, в котором эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит

эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем при более высокой интенсивности работы чем начальная интенсивность работы реактора, и получение конвертированных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная скорость получения конвертированных продуктов при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях, и при этом:

образование осадка при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем происходит со скоростью и/или концентрацией, которая не выше начальной скорости образования и/или концентрации осадка при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях; и

загрязнение оборудования системы гидроочистки происходит с пониженной скоростью по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

4. Способ по п.1, в котором эксплуатация модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора с получением незначительного загрязнения осадком содержит

эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем при более высокой интенсивности

работы, чем начальная интенсивность работы реактора, и получение конвертированных продуктов с более высокой скоростью, чем начальная скорость получения конвертированных продуктов при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях, и при этом:

образование осадка при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с более высокой скоростью и/или концентрацией, чем начальная скорость образования и/или концентрация осадка при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях; и

загрязнение оборудования системы гидроочистки происходит со скоростью, которая ниже начальной скорости загрязнения оборудования при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

5. Способ по п.1, который характеризуется по меньшей мере двумя из следующего:

пропускная способность увеличена по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 20% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях;

конверсия увеличена по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 7,5%, по меньшей мере на 10% или по меньшей мере на 15% при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях; или температура повышена по меньшей мере на 5°C, по меньшей мере на 7,5°C или по меньшей мере на 10°C при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором скорость загрязнения оборудования при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора уменьшена по меньшей мере на 25%, по меньшей мере на 50% или по меньшей мере на 75% по сравнению с эксплуатацией реактора с кипящим слоем в начальных условиях.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором образование осадка определяют при эксплуатации реактора с кипящим слоем в начальных условиях и при эксплуатации модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора по меньшей мере по одному из следующих показателей:

(i) абсолютная скорость образования осадка; или

(ii) концентрация осадка по меньшей мере в одном технологическом потоке.

8. Способ по п.7, в котором концентрацию осадка определяют по меньшей мере в одном технологическом потоке, выбранном из остатка со дна атмосферной дистиляционной колонны, сырья для атмосферной колонны, продукта из горячего сепаратора низкого давления, продукта жидкого топлива, кубового остатка вакуумной колонны после добавления дистиллятных нефтепродуктов.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования и/или концентрация осадка поддерживается или увеличивается по сравнению с начальной скоростью образования и/или концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается по меньшей мере на 5%, по меньшей мере на 25%, по меньшей мере на 50% или по меньшей мере на 75% по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования, когда реактор с кипящим слоем эксплуатируется в начальных условиях.

10. Способ по любому из пп.1-8, в котором после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка увеличивается по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 33% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования поддерживается или снижается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования, когда реактор с кипящим слоем эксплуатируется в начальных условиях.

11. Способ по любому из пп.1-8, в котором после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке увеличивается по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 20% или по меньшей мере на 33% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования поддерживается или снижается по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования, когда реактор с кипящим слоем эксплуатируется в начальных условиях.

12. Способ по любому из пп.1-8, в котором после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора скорость образования осадка снижается по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 30% или по меньшей мере на 50% по сравнению с начальной скоростью образования осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается на еще больший процент по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования, когда реактор с кипящим слоем эксплуатируется в начальных условиях.

13. Способ по любому из пп.1-8, в котором после модернизации реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора концентрация осадка в технологическом потоке снижается по меньшей мере на 2%, по меньшей мере на 10%, по меньшей мере на 30% или по меньшей мере на 50% по сравнению с начальной концентрацией осадка, а скорость загрязнения оборудования снижается на еще больший процент по сравнению с начальной скоростью загрязнения оборудования,

когда реактор с кипящим слоем эксплуатируется в начальных условиях.

14. Способ по любому из пп.1-8, в котором эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора со сниженной скоростью образования и/или концентрации осадка и со сниженной скоростью загрязнения оборудования осуществляют при уровне снижения скорости загрязнения оборудования, который выше, чем снижение скорости образования и/или концентрации осадка.

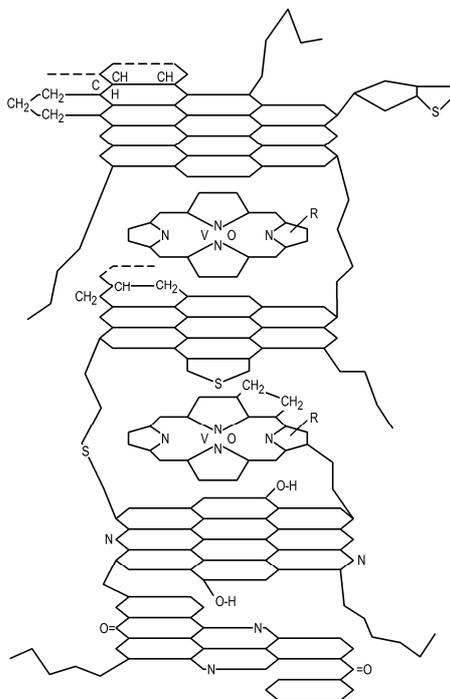
15. Способ по любому из пп.1-8, в котором эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора осуществляют при такой же скорости образования и/или концентрации осадка в технологических потоках и при скорости загрязнения оборудования, которое снижено по меньшей мере на 25%.

16. Способ по любому из пп.1-8, в котором эксплуатацию модернизированного реактора с кипящим слоем с использованием системы двухкомпонентного катализатора осуществляют при более высокой скорости образования и/или концентрации осадка в технологических потоках и при более низкой скорости загрязнения оборудования.

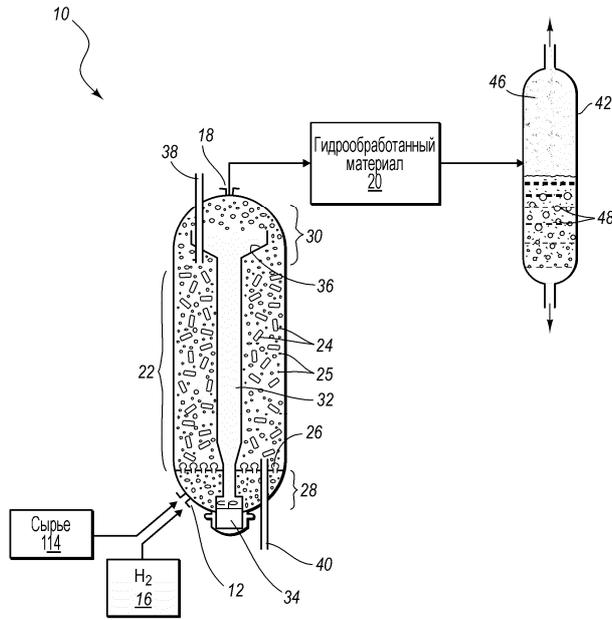
17. Способ по любому из пп.1-16, в котором тяжелая нефть содержит по меньшей мере одно из тяжелой сырой нефти, битуминозных нефтяных песков, кубового остатка от процессов нефтепереработки, кубового остатка атмосферной колонны, имеющего номинальную точку начала кипения по меньшей мере 343°C (650°F), кубового остатка вакуумной колонны, имеющего номинальную точку начала кипения по меньшей мере 524°C (975°F), остатка от горячего сепаратора, остаточного пека, остатка от экстракции растворителем или вакуумного остатка.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором диспергированные частицы металлсульфидного катализатора составляют менее 1 мкм в размере или менее 500 нм в размере, или менее 250 нм в размере, или менее 100 нм в размере, или менее 50 нм в размере, или менее 25 нм в размере, или менее 10 нм в размере, или менее 5 нм в размере.

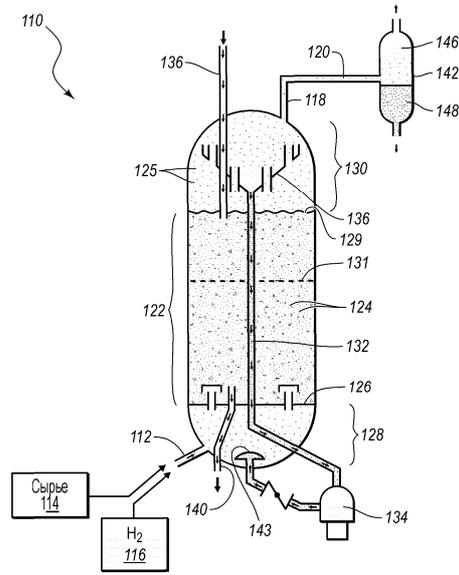
19. Способ по любому из пп.1-15, в котором модернизация реактора с кипящим слоем для эксплуатации с использованием системы двухкомпонентного катализатора включает в себя образование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти из предшественника катализатора, где образование диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти включает перемешивание предшественника катализатора с углеводородным разбавителем с образованием разбавленной смеси предшественника, перемешивание разбавленной смеси предшественника с тяжелой нефтью с образованием кондиционированной тяжелой нефти и нагревание кондиционированной тяжелой нефти для разложения предшественника катализатора и образования диспергированных частиц металлсульфидного катализатора *in situ* в тяжелой нефти.



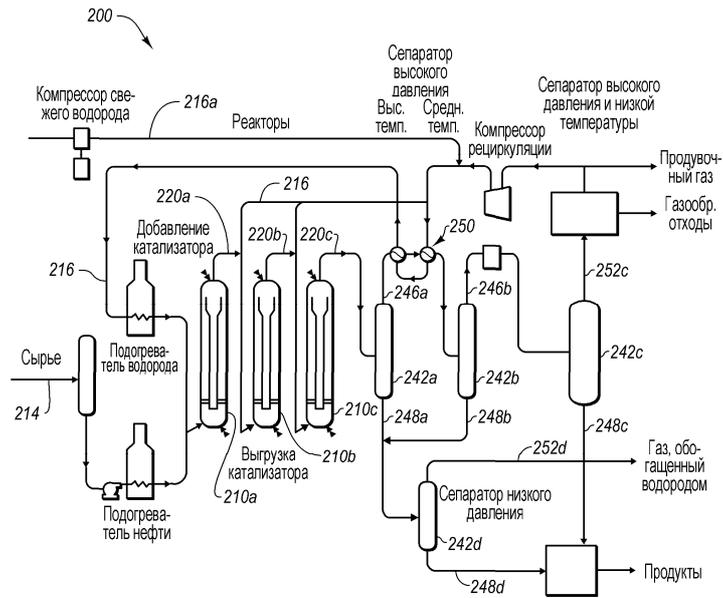
Фиг. 1



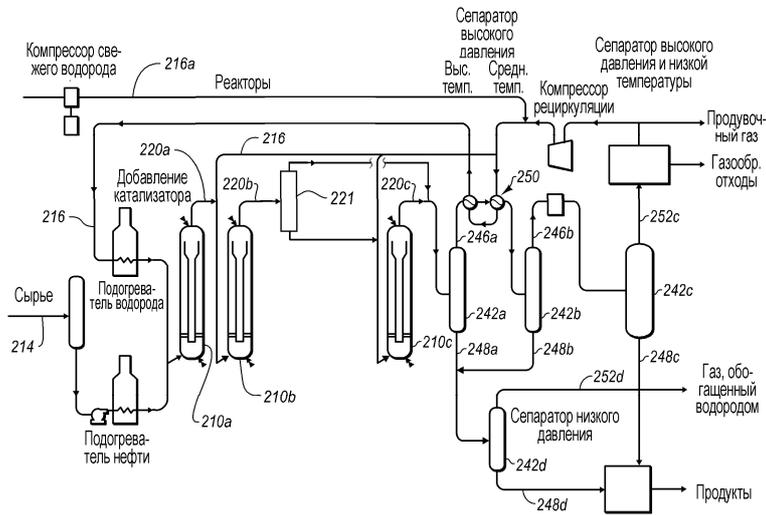
Фиг. 2А



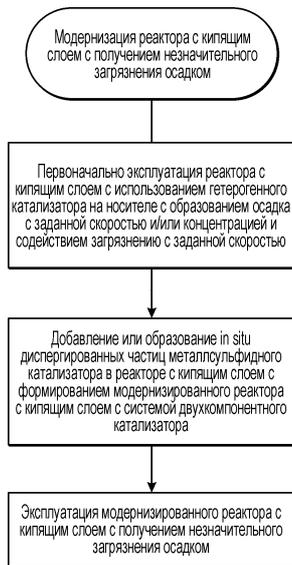
Фиг. 2В



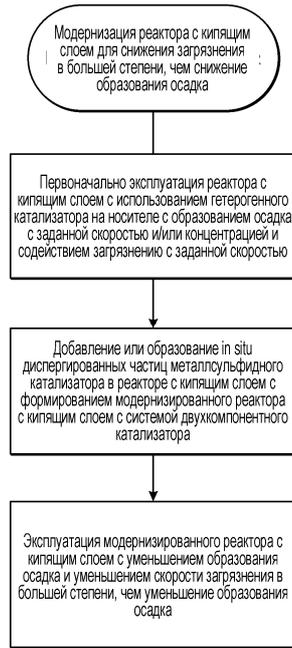
Фиг. 2С



Фиг. 2D



Фиг. 3А



Фиг. 3В



Фиг. 3С

