



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2015108034/04, 29.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.07.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.08.2012 US 13/568,473

(45) Опубликовано: 10.08.2016 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2011128519 A2, 20.10.2011. EP  
2404981 A1, 11.01.2012. RU 2010123818 A,  
20.12.2011. US 6056935 A, 02.05.2000.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 10.03.2015

(86) Заявка РСТ:  
US 2013/052448 (29.07.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/025561 (13.02.2014)

Адрес для переписки:  
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ГАТТУПАЛЛИ Раджесвар Р. (US),  
ЙОКОМИДЗО Грант Х. (US),  
ДЗИАБАЛА Барт (US)**

(73) Патентообладатель(и):

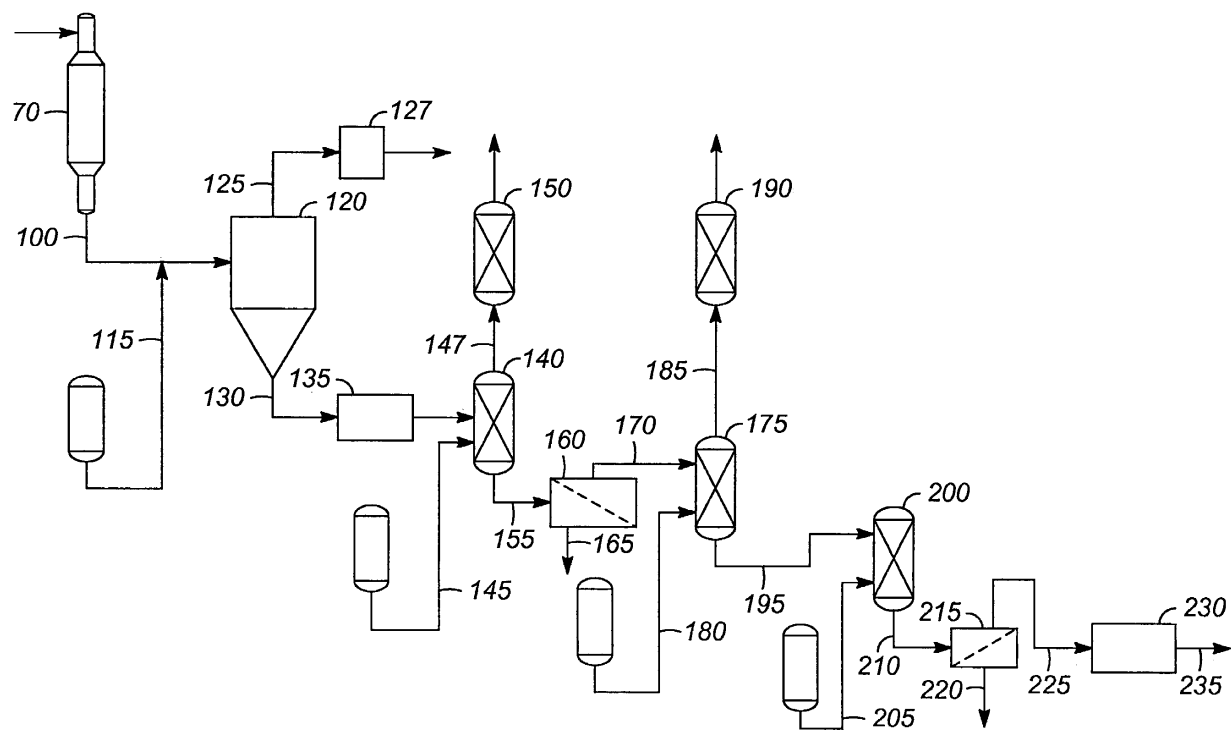
**ЮОП ЛЛК (US)**

**(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ И НЕОБЯЗАТЕЛЬНОГО ВОЗВРАЩЕНИЯ НА РЕЦИКЛ  
КАТАЛИЗАТОРА В СПОСОБЕ ГИДРОКРЕКИНГА С ВЗВЕШЕННЫМ СЛОЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу регенерации катализатора гидрокрекинга с взвешенным слоем, который включает: разделение (120) отходящего потока (100) из зоны (35) гидрокрекинга с взвешенным слоем на первую часть (125), включающую растворитель и осветленную смолу, и вторую часть (130), включающую смолу и катализатор; контактирование (140) второй части (130) с кислотой (145) для выщелачивания катализатора из смолы для получения водного

раствора (170) и остатка (165) смолы; и контактирование (200) водного раствора (170) с анионом (205) для получения нерастворимой соли (225) и второго водного раствора (220), где нерастворимая соль (225) является катализатором. Технический результат изобретения заключается в усовершенствовании способа регенерации катализатора гидрокрекинга с взвешенным слоем. 9 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 594 157** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

**B01J 38/60** (2006.01)

**B01J 38/68** (2006.01)

**C10G 47/00** (2006.01)

**B01J 23/90** (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2015108034/04, 29.07.2013**

(24) Effective date for property rights:  
**29.07.2013**

Priority:

(30) Convention priority:  
**07.08.2012 US 13/568,473**

(45) Date of publication: **10.08.2016** Bull. № **22**

(85) Commencement of national phase: **10.03.2015**

(86) PCT application:  
**US 2013/052448 (29.07.2013)**

(87) PCT publication:  
**WO 2014/025561 (13.02.2014)**

Mail address:  
**109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**GATTUPALLI Radzhesvar R. (US),  
JOKOMIDZO Grant KH. (US),  
DZIABALA Bart (US)**

(73) Proprietor(s):

**YUOP LLK (US)**

## (54) METHOD FOR REGENERATION AND OPTIONAL RETURN FOR RECYCLING OF CATALYST IN SUSPENDED LAYER HYDROCRACKING METHOD

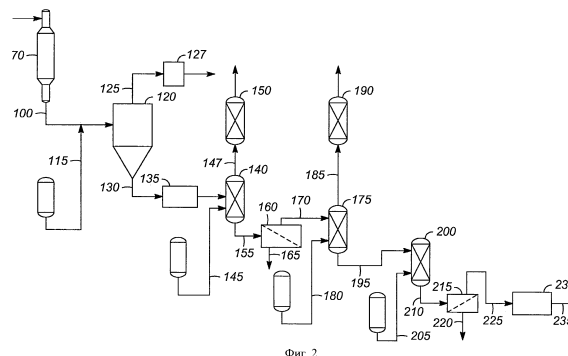
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to recovery of hydrocracking catalyst with suspended layer, which includes: separation (120) of exhaust flow (100) from hydrocracking zone (35) with suspended layer on first part (125), including solvent and clarified resin, and second part (130) including resin and catalyst; contacting (140) of second part (130) with acid (145) for leaching of catalyst from resin for producing aqueous solution (170) and residue (165) resin; and contacting (200) aqueous solution (170) with anion (205) to produce insoluble salt (225) and second aqueous solution (220), where insoluble salt (225) is catalyst.

EFFECT: technical result consists in improved method of regenerating hydrocracking catalyst with suspended layer.

10 cl, 2 dwg



Испрашивание приоритета по предшествующей заявке

Для настоящего изобретения испрашивается приоритет по заявке US №13/568 473, поданной 7 августа 2012.

Область техники, к которой относится изобретение

5 Настоящее изобретение, в целом, относится к способам гидрокрекинга с взвешенным слоем и более конкретно к способу регенерации катализатора и необязательного возвращения этого катализатора на рецикл.

Предпосылки создания изобретения

10 Способы гидрокрекинга с взвешенным слоем включают обработку смеси остатка и мелкодисперсных частиц катализатора в реакторе с восходящим потоком в среде, богатой водородом. Эти условия реакции способствуют очень высокой конверсии остатка в жидкие продукты, в частности в компоненты, характерные для дистиллята в области кипения. Один пример процесса гидрокрекинга с взвешенным слоем показан на фиг. 1. Жидкий поток 5 и газ рециркуляции 10 нагревают до заданной температуры  
15 в отдельных нагревателях 15, 20, причем небольшая часть потока газа рециркуляции и необходимое количество катализатора направляются через нефтеподогреватель. Выходящие потоки 25, 30 из обоих нагревателей 15, 20 подаются в нижнюю часть зоны 35 суспензионного реактора. Отходящий поток 40 реактора охлаждают на выходе из реактора, чтобы остановить реакцию, и затем подают в ряд сепараторов 45, 50, 55, 60  
20 с возвратом газа 10 в реактор на рецикл. Жидкие фракции подают в секцию 65, 70 фракционирования установки для извлечения легких фракций 75 нефти, нефти 80, дизельного топлива 85, легкого и тяжелого вакуумного газойля 90, 95, и непрореагировавшего сырья (смола) 100. Тяжелый вакуумный газойль 105 частично возвращают в реактор для дальнейшей конверсии.

25 Катализатор теряется в процессе, и поэтому необходимо добавление свежего катализатора. В некоторых процессах количество добавляемого свежего катализатора может составлять до 1% масс. или более. Кроме того, в процессе может получаться 2-20% масс. смолы. Содержание катализатора в смоле и малый размер частиц катализатора, например менее 1 мкм, затрудняют регенерацию частиц катализатора с  
30 помощью простых методов разделения.

Существует потребность в способе регенерации катализатора, используемого в процессе гидрокрекинга с взвешенным слоем.

Краткое изложение существа изобретения

35 Один аспект настоящего изобретения относится к способу регенерации катализатора гидрокрекинга с взвешенным слоем. В одном варианте осуществления способ включает разделение потока, выходящего из зоны гидрокрекинга с взвешенным слоем, на первую часть, включающую растворитель и осветленную смолу, и вторую часть, включающую смолу и катализатор. Вторую часть приводят в контакт с кислотой с целью  
40 выщелачивания катализатора из смолы для формирования водного раствора и остатка смолы. Водный раствор вводят в контакт с анионом для формирования нерастворимой соли и второго водного раствора, где нерастворимая соль является катализатором.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 иллюстрирует один из вариантов осуществления процесса гидрокрекинга с взвешенным слоем.

45 Фиг. 2 иллюстрирует один из вариантов осуществления регенерации катализатора и процесса возвращения в цикл.

Подробное описание изобретения

Регенерация катализатора и необязательное возвращение катализатора на рецикл

включают процесс выщелачивания кислотой для извлечения катализатора. Извлеченный катализатор предпочтительно возвращают обратно в реактор гидрокрекинга с взвешенным слоем, уменьшая необходимое количество вновь добавляемого катализатора.

5 Регенерация катализатора и необязательный процесс возвращения катализатора на рецикл может иметь одно или несколько из следующих преимуществ. В некоторых вариантах осуществления могут снизиться капитальные затраты, потому что необходимо готовить меньше свежего катализатора и материалов системы обработки. В некоторых вариантах осуществления могут снижаться эксплуатационные расходы, поскольку  
10 снижается количество вновь добавляемого свежего катализатора. В некоторых вариантах осуществления описываемый способ может приводить к более высокой стоимости продукта, поскольку смола будет иметь более низкое содержание серы и золы. Например, такая смола могла бы быть использована во флотском мазуте или в качестве модификатора асфальта.

15 В одном варианте осуществления способа регенерации катализатора и возвращения катализатора на рецикл, как показано на фиг. 2, нижний поток 100 из ректификационной колонны 70 содержит смолу и HVGO (тяжелый вакуумный газойль). Необязательно, с нижним потоком 100 можно комбинировать ароматический растворитель с низкой вязкостью 115. Подходящие растворители включают, без ограничения, легкий  
20 рецикловый газойль (LCO) и осветленную суспензию нефтепродукта (CSO). Объединенный нижний поток 100/поток растворителя 115 направляют в сепаратор 120, где его разделяют на первую часть 125, содержащую растворитель и осветленную смолу, и вторую часть 130, содержащую смолу и катализатор. Подходящие способы разделения включают, без ограничения, центрифугирование, фильтрацию, осаждение  
25 или электростатическое осаждение. Первая часть 125, при необходимости, может быть дополнительно обработана, например, в блоке фракционирования 127.

Вторая часть 130 может быть необязательно направлена в дробилку 135 для уменьшения размера частиц материала, когда это необходимо. Вторую часть 130, содержащую смолу и катализатор (размолотую или нет), направляют в резервуар 140,  
30 где она контактирует с кислотой 145 для выщелачивания катализатора из смолы. Кислотное выщелачивание приводит к смеси водного раствора и остатка 155 смолы и, в некоторых случаях, газа 147. Газ 147 может быть направлен в скруббер 150. Могут быть использованы любые подходящие кислоты, включая, без ограничения,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $HNO_3$ .

35 Смесь водного раствора и остатка 155 смолы из резервуара кислотного выщелачивания 140 направляют в сепаратор 160, где остаток 165 смолы отделяют от водного раствора 170. В некоторых осуществлениях водный раствор 170 направляют в нейтрализатор 175, где его нейтрализуют нейтрализующим веществом 180. Может быть использовано любое подходящее нейтрализующее вещество, включая, без  
40 ограничения,  $NaOH$  и  $CaCO_3$ . Все газы 185, формирующиеся в нейтрализаторе 175, направляют в скруббер 190.

Нейтрализованный раствор 195 направляют в отстойник 200 и вводят в контакт с анионом 205, в результате чего осаждается нерастворимая соль. Анион 205 выбирается,  
45 исходя из извлекаемого катализатора. Может быть использован любой анион, который образует нерастворимую соль, включая, без ограничения, сульфиды, оксиды, гидроксиды, карбонаты и фосфаты. Осажденную смесь 210 подают в сепаратор 215, где второй водный раствор 220 отделяют от осажденной нерастворимой соли 225,

которая является катализатором. Осажденная нерастворимая соль 225 может быть направлена в установку 230 подготовки катализатора. Стадия подготовки катализатора включает только физическую обработку без каких-либо изменений химической природы катализатора и может включать, без ограничения, одну или несколько промывок, сушку и измельчение.

Извлеченный катализатор 235 может быть возвращен в зону гидрокрекинга с взвешенным слоем, что уменьшает потребность в добавлении нового катализатора.

В одном варианте осуществления катализатором гидрокрекинга с взвешенным слоем является  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , где  $x$  составляет 0-0,2. Катализатор на основе  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$  контактирует с подходящей кислотой, такой как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образуя водный раствор  $\text{FeSO}_4$ . Образующийся газообразный  $\text{H}_2\text{S}$  может быть направлен в скруббер. Остаток смолы может быть отделен от водного раствора  $\text{FeSO}_4$  до нейтрализации  $\text{FeSO}_4$  нейтрализующим агентом, таким как  $\text{NaOH}$ , когда это необходимо. Нейтрализованный  $\text{FeSO}_4$  приводят в контакт с сульфид-анионом, например из  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы осадить  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ .  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$  может быть извлечен и возвращен обратно в зону гидрокрекинга с взвешенным слоем.

Хотя в подробном описании изобретения и был приведен по меньшей мере один пример осуществления изобретения, должно быть понятно, что существует большое количество вариантов осуществления изобретения. Следует также понимать, что пример осуществления или примеры осуществления являются только лишь примерами и не предназначены для ограничения какого-либо ограничения объема притязаний, применимости или конфигурации настоящего изобретения. Напротив, вышеприведенное подробное описание будет обеспечивать специалистов в данной области техники удобной дорожной картой для реализации примера осуществления настоящего изобретения. Следует понимать, что в назначение и конфигурацию элементов, описанных в примере осуществления, могут быть внесены различные изменения, не выходящие за рамки объема притязаний настоящего изобретения, представленного в прилагаемой формуле изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ регенерации катализатора гидрокрекинга с взвешенным слоем, включающий:

разделение (120) отходящего потока (100) из зоны (35) гидрокрекинга с взвешенным слоем на первую часть (125), включающую растворитель и осветленную смолу, и вторую часть (130), включающую смолу и катализатор;

контактирование (140) второй части (130) с кислотой (145) для выщелачивания катализатора из смолы для получения водного раствора (170) и остатка (165) смолы; и

контактирование (200) водного раствора (170) с анионом (205) для получения нерастворимой соли (225) и второго водного раствора (220), где нерастворимая соль (225) является катализатором.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий возвращение нерастворимой соли (225) на рецикл в зону (35) гидрокрекинга с взвешенным слоем.

3. Способ по любому из пп. 1-2, дополнительно включающий разделение первой части (125) на растворитель и осветленную смолу.

4. Способ по любому из пп. 1-2, дополнительно включающий измельчение (135) второй части (130) до контактирования (140) второй части (130) с кислотой (145).

5. Способ по любому из пп. 1-2, дополнительно включающий нейтрализацию (175)

водного раствора (170) до контактирования (200) водного раствора (170) с анионом (205).

6. Способ по п. 5, в котором водный раствор (170) нейтрализуют NaOH (180).

5 7. Способ по любому из пп. 1-2, дополнительно включающий отделение (160) водного раствора (170) от остатка (165) смолы до контактирования (200) водного раствора (170) с анионом (205).

8. Способ по любому из пп. 1-2, дополнительно включающий отделение (215) нерастворимой соли (225) от второго водного раствора (220).

10 9. Способ по любому из пп. 1-2, в котором катализатор включает  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , где  $x$  составляет 0-0,2.

10. Способ по любому из пп. 1-2, в котором кислота (145) является  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

15

20

25

30

35

40

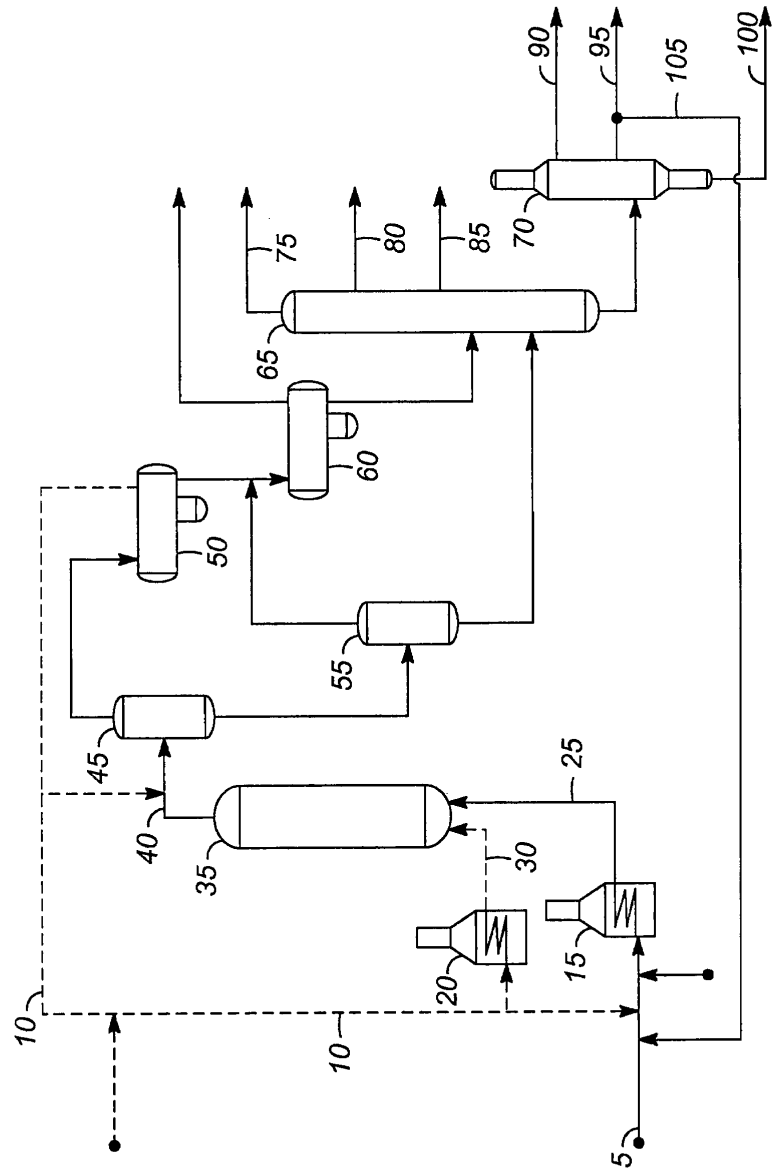
45

1510090

WO 2014/025561

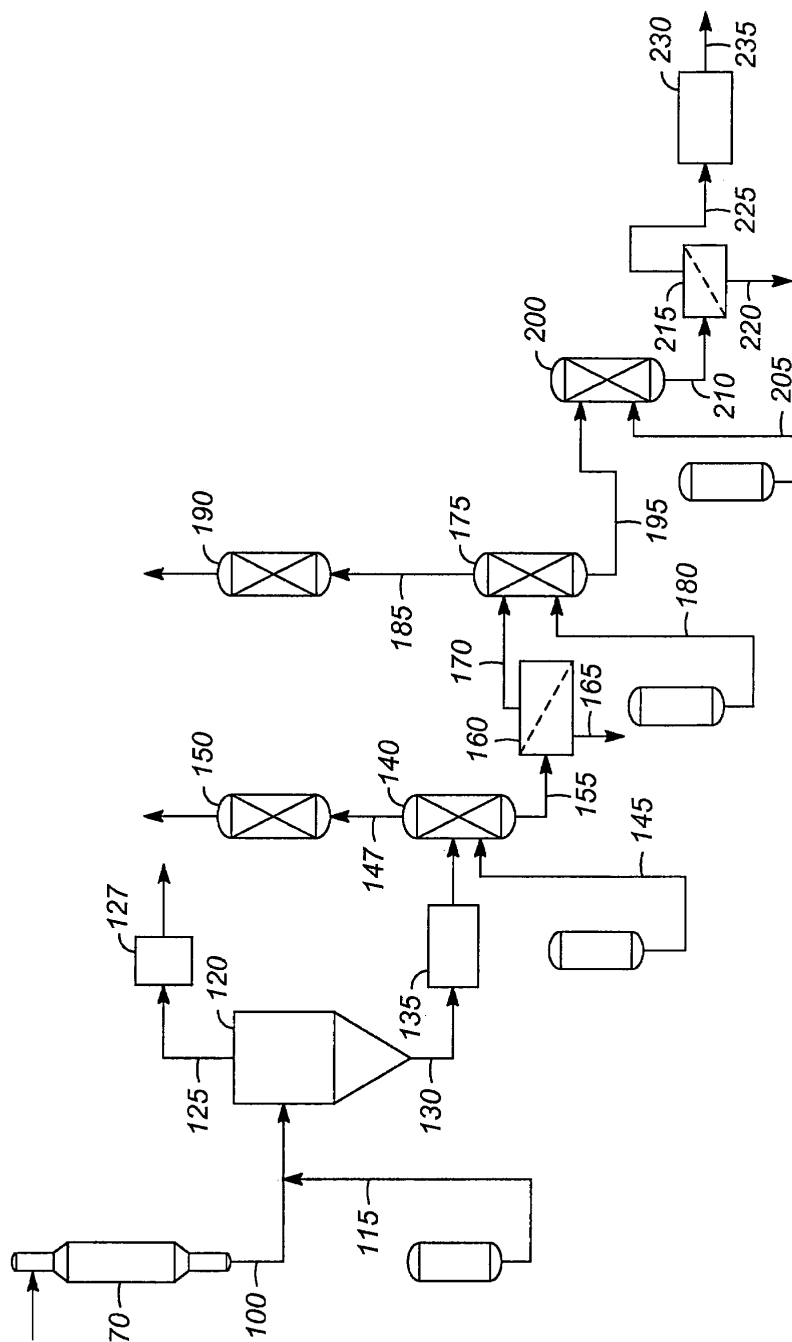
PCT/US2013/052448

1/2



Фиг. 1

2/2



Фиг. 2