



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 484 896** (13) **C1**

(51) МПК  
*B01J 23/94* (2006.01)  
*C10G 45/08* (2006.01)  
*B01J 23/88* (2006.01)  
*B01J 21/00* (2006.01)  
*B01J 27/053* (2006.01)  
*B01J 31/04* (2006.01)  
*B01J 38/12* (2006.01)  
*B01J 38/62* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012113883/04, 09.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.04.2012

(45) Опубликовано: 20.06.2013 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2351634 C2, 10.04.2009. RU 2299095 C2, 20.05.2007. RU 2290996 C1, 10.01.2007. JP 58070840 A, 27.04.1983. JP 2009160498 A, 23.07.2009. DE 59405671 G, 20.05.1998. KR 1020070100803 A, 11.10.2007.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.  
Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Будуква Сергей Викторович (RU),  
Климов Олег Владимирович (RU),  
Корякина Галина Ивановна (RU),  
Леонова Ксения Александровна (RU),  
Перейма Василий Юрьевич (RU),  
Дик Павел Петрович (RU),  
Носков Александр Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт катализа им.  
Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук (RU)

(54) РЕГЕНЕРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЕЗАКТИВИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕСС ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к регенерированному катализатору гидроочистки, способу регенерации дезактивированных катализаторов и способу гидроочистки нефтяных дистиллятов. Описан регенерированный катализатор гидроочистки углеводородного сырья, имеющий объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм, включающий в свой состав молибден, кобальт или никель, серу и носитель, при этом молибден, кобальт или никель содержатся в катализаторе в форме нитратных комплексных соединений  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ , а сера содержится в форме сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в следующих концентрациях, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$  - 7,3-16,6;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  -

17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное, цитраты кобальта или никеля могут быть координированы к цитрату молибдена. Описан способ регенерации катализатора гидроочистки углеводородного сырья, по которому дезактивированный катализатор прокаливают и далее пропитывают раствором лимонной кислоты и сушат при условиях, обеспечивающих получение описанного выше катализатора. Описан способ гидроочистки углеводородного сырья при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> в присутствии описанного выше регенерированного катализатора. Технический результат - способ позволяет восстановить активность катализаторов более чем на 99%. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 3 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B01J 23/94* (2006.01)  
*C10G 45/08* (2006.01)  
*B01J 23/88* (2006.01)  
*B01J 21/00* (2006.01)  
*B01J 27/053* (2006.01)  
*B01J 31/04* (2006.01)  
*B01J 38/12* (2006.01)  
*B01J 38/62* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012113883/04, 09.04.2012

(24) Effective date for property rights:  
09.04.2012

Priority:

(22) Date of filing: 09.04.2012

(45) Date of publication: 20.06.2013 Bull. 17

Mail address:

630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,  
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,  
patentnyj otdel, T.D. Judinoj

(72) Inventor(s):

**Budukva Sergej Viktorovich (RU),  
Klimov Oleg Vladimirovich (RU),  
Korjakina Galina Ivanovna (RU),  
Leonova Ksenija Aleksandrovna (RU),  
Perejma Vasilij Jur'evich (RU),  
Dik Pavel Petrovich (RU),  
Noskov Aleksandr Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.  
Boreskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj  
akademii nauk (RU)**

(54) **REGENERATED CATALYST FOR HYDROFINING HYDROCARBON MATERIAL, METHOD OF REGENERATING DEACTIVATED CATALYST AND PROCESS OF HYDROFINING HYDROCARBON MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a regenerated hydrofining catalyst, a method of regenerating deactivated catalysts and a method of hydrofining oil distillates. Described is a regenerated catalyst for hydrofining hydrocarbon material, having pore volume of 0.3-0.8 ml/g, specific surface area of 150-280 m<sup>2</sup>/g, average pore diameter of 6-15 nm, which contains molybdenum, cobalt or nickel, sulphur and a support, wherein the molybdenum, cobalt or nickel is contained in the catalyst in form of nitrate complexes of compounds Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>], and the sulphur is contained in form of a sulphate anion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> in the following concentrations, wt %: Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) or Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 7.3-16.6;

H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 17.3-30.0; SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> - 0.25-2.70; support - the balance; cobalt or nickel citrates can be coordinated to molybdenum citrate. Described is a method of regenerating a catalyst for hydrofining hydrocarbon material according to which a deactivated catalyst is fired and then saturated with citric acid solution and the dried in conditions which enable to obtain the catalyst described above. Described is a method of hydrofining hydrocarbon material at temperature of 320-400°C, pressure 0.5-10 MPa, weight flow rate of material of 0.5-5 h<sup>-1</sup>, volume ratio hydrogen/material equal to 100-1000 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> in the presence of the catalyst described above.

EFFECT: method enables to restore catalyst activity by more than 99%.

10 cl, 3 tbl, 9 ex

Изобретение относится к регенерированным катализаторам гидроочистки, способам регенерации дезактивированных катализаторов и способам гидроочистки нефтяных дистиллятов.

5 В последние годы российская нефтеперерабатывающая промышленность переходит на производство малосернистых нефтепродуктов, по содержанию серы соответствующих нормам ЕВРО-4 и ЕВРО-5 и аналогичным им российским [ГОСТ Р 52368-2005. (ЕН 590-2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия; ГОСТ Р 51866-2002. (ЕН 228-1999). Бензин неэтилированный].  
10 Получение таких малосернистых топлив достигается путем глубокой гидроочистки соответствующих нефтяных фракций или сырья для их получения, например, гидроочистки сырья каталитического крекинга - вакуумного газойля.

Получение малосернистых нефтепродуктов возможно только при использовании высокоактивных катализаторов, обеспечивающих степень гидрообессеривания, не менее 99% для дизельных топлив и бензинов и не менее 97% для вакуумного газойля.  
15 Такая степень обессеривания достижима только на современных катализаторах последнего поколения.

В ходе эксплуатации катализаторы неизбежно дезактивируются и нуждаются в регенерации. Для регенерации широко применяется окислительное удаление углеродистых отложений - основной причины дезактивации, однако окислительная регенерация современных высокоактивных катализаторов гидроочистки позволяет  
20 восстановить их активность не более чем на 90%. Ранее, например, при получении дизельных топлив по стандарту Евро-2 (500 ppm серы) такого восстановления активности было достаточно для повторного использования катализаторов. В настоящее время 90% восстановления активности недостаточно для повторного использования катализаторов в процессах получения малосернистых нефтепродуктов, по содержанию серы соответствующих нормам ЕВРО-4 и ЕВРО-5. В связи с этим  
25 необходима разработка способов регенерации современных катализаторов глубокой гидроочистки, приводящих к восстановлению активности на 95% и более.

Описано множество различных способов регенерации дезактивированных катализаторов гидроочистки, однако общим их недостатком является недостаточно полное восстановление активности.

35 Так известны способы реакторной регенерации, где регенерацию проводят путем дозированной подачи воздуха в поток инертного газа (азот) или водяной пар при температуре 400-550°C [РФ №2316579, С10G 45/00; US №3235511, B01J 2/20, US №202865, B01J 8/00; US №9753991, B01J 2/20], при этом процессы ведут в токе  
40 кислородсодержащего газа с долей кислорода 0,1-5 об.%, который подают непосредственно в реактор гидроочистки под давлением 0,2-4 МПа. Такие способы имеют множество недостатков, например, большая длительность процесса регенерации по времени, графитизация коксовых отложения в условиях высокой температуры и недостатка кислорода, спекание катализатора вследствие локальных перегревов слоя. Все это приводит к получению малоактивного катализатора.  
45

Более современными являются методы вне реакторной регенерации, описанные в [M.Marafi, A.Stanislaus, E.Furimsky. Handbook of spent hydroprocessing catalysts - regeneration, rejuvenation and reclamation, Elsevir, BV, Amsterdam, 2010. P.362.]. В этих  
50 методах отработанный катализатор выгружается из реактора и регенерируется одним из следующих способов:

1. Регенерация в туннельной печи, разделенной на несколько температурных зон. Тонкий слой катализатора подают на первую ленту с мелкими отверстиями, которая

движется с большой скоростью. Здесь происходит удаление основной части коксовых отложений. Затем катализатор переносят на вторую ленту, движущуюся с меньшей скоростью, на которой завершается процесс регенерации. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют подачей через слой катализатора холодного воздуха. [C.Vuitel, NPRA Ann. Meeting, Oct. 8-10, 1997.]

2. Регенерация во вращающейся наклонной печи, в которой имеются ребра и кольца, формирующие слой катализатора. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют потоком воздуха над слоем катализатора [J.Wilson, AIChE Meeting, Aug. 19-22, San Diego, CA, 1990].

3. Регенерация в двух последовательно расположенных реакторах с кипящим слоем. Перемешивание слоя катализатора обеспечивается подачей воздуха в нижнюю часть реакторов. Регулирование температуры осуществляется за счет расхода и температуры воздуха, температуры в рубашках реактора и уровня катализатора в реакторе. [D.J.Neuman, NPRA Ann. Meeting, March 19-21, San Francisco, CA, 1995, pap. AM-95-41].

Основным недостатком данных способов является то, что регенерированные катализаторы значительно уступают по активности свежим катализаторам.

Для повышения активности регенерированных катализаторов их после окислительной регенерации обрабатывают различными активирующими агентами.

Так известен способ [EP №0289211, B0J 31/02, C10G 45/08] увеличения активности катализаторов гидроочистки после окислительной регенерации за счет пропитки катализатора органическими добавками, содержащими меркаптановые группы (-SH), представленные общей формулой  $HS-(CH_2)_n-COOR$ , где:  $n=1, 2, 3$ , R - атом водорода, щелочной метал, аммонийная группа (-NH<sub>2</sub>), углеводородный радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, например, такие как меркаптоуксусная кислота  $HSCCH_2COOH$ , меркаптоацетат  $HSCCH_2COOCH_3$ ; бивалентный меркаптан, представленный общей формулой  $HS-R'-SH$ , где: R' - бивалентный углеводородный радикал; аминокеркаптаны  $NH_2-R''-SH$ , где: R'' - бивалентный углеводородный радикал, например, такие как 2-аминоэтантол  $H_2N-CH_2CH_2-SH$ , аминотиофенол  $H_2NC_6H_5SH$ ; тиокарбоновые кислоты, представленные общей формулой  $R'''-COSH$ , где R''' - моновалентный углеводородный радикал, например, такие как тиоуксусная кислота  $CH_3COSH$  и тиобензойная кислота  $C_6H_5COSH$ . После пропитки катализаторы сушили в течение 16 часов при температуре 80-100°C и далее перед испытаниями в гидрообессеривании активировались путем прогрева при температуре 200-400°C в атмосфере водорода.

В качестве органической добавки могут использоваться также соединения, содержащие аминогруппу (-NH<sub>2</sub>), гидроксогруппу (-OH), карбоксильную группу (-COOH). Известен способ повышения активности регенерированных катализаторов [US №7087546, B0J 20/34; EP №1418002 A2, B01J 23/85, C10G 45/08] путем их пропитки растворами карбоновых кислот, гликолей, углеводов, содержащих от 1 до 3 карбоксильных групп и 2-10 атомов углерода. Катализатор пропитывают растворами данных соединений в различных мольных соотношениях и далее сушат при различных температурах.

В качестве активирующих добавок также используют азотсодержащие многоосновные органические кислоты, в том числе и содержащие несколько аминогрупп (-NH<sub>2</sub>). Так в [Заявка WO 2005070542, A1, B0J 38/48] описан способ восстановления активности катализаторов путем их обработки этилендиаминтетрауксусной, нитрилотриуксусной, гидроксипропантриаминтриуксусной

кислотами. Катализатор после окислительной регенерации пропитывают растворами приведенных добавок с мольным соотношением 0,01-0,5 моль добавки на моль активных металлов в катализаторе, сушкой катализаторов при 120°C в течение 2 ч и последующей прокалкой при 450°C.

Общим недостатком для вышеперечисленных способов регенерации является недостаточно высокая активность получаемых катализаторов, обусловленная неоптимальным, сложным и неидентифицируемым химическим составом получаемых катализаторов, который является следствием отсутствия в процессе активации целенаправленного синтеза соединений, обладающих высокой каталитической активностью.

Наиболее близким по своей технической сущности и достигаемому эффекту к заявляемому регенерированному катализатору способу регенерации и способу гидроочистки углеводородного сырья является катализатор, способ регенерации и способ гидроочистки, предложенные в [РФ №2351634, С10G 45/08, В01J 37/02]. Согласно прототипу регенерированный катализатор содержит оксид металла группы VIII и оксид металла группы VI, дополнительно содержит кислоту и органическую добавку, которая имеет температуру кипения в интервале 80-500°C и растворимость в воде, по меньшей мере, 5 г в литре, при этом катализатор содержит кристаллическую фракцию, выраженную как вес фракции кристаллических соединений металлов группы VIB и группы VIII относительно суммарного веса катализатора, в количестве менее 5 мас.%. Известный способ регенерации включает контактирование катализатора с кислотой и органической добавкой, которая имеет температуру кипения в интервале 80-500°C и растворимость в воде, по меньшей мере, 5 г на литр, необязательно с последующей сушкой при таких условиях, что, по меньшей мере, 50 мас.% добавки остается в катализаторе. Известный способ гидроочистки по прототипу заключается в контакте углеводородного сырья с катализатором, регенерированным вышеописанным способом.

Основным недостатком прототипа, так же как и других известных способов регенерации катализаторов, является недостаточно высокая активность полученного катализатора в гидроочистке. Низкий уровень активности полученных катализаторов объясняется их неоптимальным химическим составом, а именно наличием в составе оксидов металлов VIB и VIII групп, фосфорной или лимонной кислот и органической добавки. Из большого количества научных публикаций известно, что оксиды металлов VIB и VIII групп не являются оптимальной составляющей катализаторов, поскольку в условиях процесса гидроочистки селективно не превращаются в наиболее активные компоненты катализаторов - Co(Ni)-Mo-S фазы типов 2 и 3, см., например [H.Topsoe. Appl. Catal. A: General. 322 (2007) 3-8; Y.Okamoto, K.Hioka, K.Akawa et al. Journal of Catalysis 268 (2009) 49-59].

Предлагаемое изобретение решает задачу создания улучшенного регенерированного катализатора гидроочистки, способа регенерации катализатора, а также способа гидроочистки углеводородного сырья, характеризующихся:

1. Оптимальным химическим составом катализатора, содержащего кобальт, никель и молибден в форме комплексных соединений, которые далее селективно превращаются в наиболее активный компонент катализаторов гидроочистки.

2. Оптимальными текстурными характеристиками катализаторов, обеспечивающими хороший доступ серосодержащих молекул сырья к активному компоненту, что приводит к получению нефтепродуктов с низким содержанием серы.

3. Способом регенерации, с одной стороны, являющимся технологически простым и

основанным на использовании дешевых и малотоксичных реагентов, а с другой стороны, обеспечивающим полное превращение соединений кобальта, никеля и молибдена в форму комплексных соединений, являющихся хорошим предшественником активного компонента катализаторов.

5 4. Способом регенерации, позволяющим из катализаторов на различных носителях, имеющих различное содержание оксидов металлов VIB и VIII групп, после выжигания углеродистых отложений получать катализаторы, содержащие кобальт, никель и молибден только в форме нитратных комплексных соединений.

10 5. Низким содержанием серы в получаемых нефтепродуктах, достигаемым за счет использования заявляемых катализаторов, регенерированных заявляемыми способами.

Задача решается регенерированным катализатором гидроочистки углеводородного сырья, который содержит молибден, кобальт или никель в форме нитратных комплексных соединений  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ , а серу в форме сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в следующих концентрациях, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,3-16,60;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное; и имеет объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм. При этом носитель катализатора может представлять собой оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. %, или же содержать в качестве добавки, как минимум, один модифицирующий элемент, выбранный из ряда: Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La с концентрацией добавки в носителе 0,1-5,0 мас. %.

25 Задача решается также способом регенерации дезактивированного катализатора гидроочистки путем его прокалки при условиях, обеспечивающих получение катализатора, имеющего объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм и содержащего, мас. %:  $\text{CoO}$  или  $\text{NiO}$  - 2,5-6,5;  $\text{MoO}_3$  - 12,0-24,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,3-3,0; C - не более 0,2; носитель - остальное; дальнейшей пропитки раствором лимонной кислоты и сушки при условиях, обеспечивающих получение катализатора, содержащего мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,3-16,6;

30  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное. Регенерации подвергают самые разные катализаторы гидроочистки, дезактивированные углеродистыми отложениями, имеющие такой химический состав и текстурные характеристики, что после прокалки в токе воздуха при температуре не более 550°C катализаторы содержат мас. %:  $\text{CoO}$  или  $\text{NiO}$  - 2,5-6,5;  $\text{MoO}_3$  - 12,0-24,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,3-3,0; C - не более 0,2; носитель - остальное. Далее катализатор обрабатывают раствором лимонной кислоты, имеющим концентрацию 1,0-5,0 моль/л, при этом в качестве растворителя используют воду или органические растворители, представляющие собой спирты с одной или несколькими гидроксильными группами, или метиловые или этиловые эфиры этих спиртов или смеси воды с, как минимум, одним органическим растворителем. Используют растворы в таких количествах, чтобы содержащейся в растворе лимонной кислоты было достаточно для полного превращения оксидов металлов в соответствующие цитратные комплексные соединения. Пропитку катализатора раствором лимонной кислоты и последующую сушку проводят при условиях (температура 50-220°C и продолжительность 1-24 ч), обеспечивающих полное превращение оксидов металлов в соответствующие цитратные комплексные соединения. Для этого сушку проводят в два этапа - на первом этапе катализатор сушат при температуре ниже температуры кипения растворителя, на втором этапе сушки температура превышает температуру кипения

растворителя.

Задача получения малосернистых нефтепродуктов решается проведением гидроочистки углеводородного сырья при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> в присутствии регенерированного катализатора, содержащего молибден, кобальт или никель в форме цитратных комплексных соединений Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>], а серу в форме сульфат-аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в следующих концентрациях, мас. %: Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) или Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 7,3-16,6; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 17,3-30,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,25-2,70; носитель - остальное; и имеющего объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм, регенерированного заявляемым способом.

Основным отличительным признаком предлагаемого регенерированного катализатора по сравнению с прототипом является то, что катализатор содержит молибден, кобальт или никель в форме цитратных комплексных соединений Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>), H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>], а серу в форме сульфат-аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в следующих концентрациях, мас. %: Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) или Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 7,3-16,6; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 17,3-30,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,25-2,70; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта или никеля могут быть координированы к цитрату молибдена.

Отличительным признаком предлагаемого регенерированного катализатора является также то, что носитель катализатора представляет собой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. %, или же содержащий в качестве добавки, как минимум, один модифицирующий элемент, выбранный из ряда Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La, при этом концентрация добавки в носителе 0,1-5,0 мас. %.

Основным отличительным признаком предлагаемого способа регенерации является то, что дезактивированный катализатор прокаливают при условиях, обеспечивающих получение катализатора, имеющего объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм и содержащего мас. %: CoO или NiO - 2,5-6,5; MoO<sub>3</sub> - 12,0-24,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,3-3,0; C - не более 0,2; далее пропитывают раствором лимонной кислоты и сушат при условиях, обеспечивающих получение катализатора, содержащего мас. %: Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) или Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 7,3-16,6; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 17,3-30,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,25-2,70; носитель - остальное.

Отличительным признаком предлагаемого способа регенерации является также то, что дезактивированный катализатор прокаливают при температуре не более 550°C в токе воздуха, далее пропитывают раствором лимонной кислоты в воде или как минимум, одном органическом растворителе или в смеси воды и органических растворителей при концентрации лимонной кислоты в растворе 1,0-5,0 моль/л, при этом в качестве органического растворителя используют спирты с одной или несколькими гидроксильными группами или их эфиры.

Также отличительным признаком предлагаемого способа регенерации является то, что дезактивированный катализатор после прокалики пропитывают раствором лимонной кислоты по влагеомкости, либо из избытка раствора, при этом избыток раствора после пропитки сливают с катализатора и используют для регенерации следующих партий катализатора. Перед пропиткой из избытка раствора прокаленный катализатор вакуумируют до остаточного давления не более 50 Торр, после чего контактируют с раствором лимонной кислоты при температуре 15-90°C в течение 1-60 мин, после чего избыток раствора сливают с катализатора.

Отличительным признаком предлагаемого способа регенерации является также то, что катализатор, пропитанный раствором лимонной кислоты, сушат на воздухе при температуре 50-220°C в течение 1-24 ч, при этом сушку проводят в два этапа - на первом этапе катализатор сушат при температуре ниже температуры кипения растворителя, на втором этапе сушки температура превышает температуру кипения растворителя.

Отличительным признаком предлагаемого процесса гидроочистки углеводородного сырья является то, что гидроочистку проводят при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> в присутствии регенерированного катализатора, который содержит молибден, кобальт или никель в форме цитратных комплексных соединений  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ , а серу в форме сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в следующих концентрациях, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,3-16,6;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное; и имеет объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6-15 нм.

При этом носитель катализатора может представлять собой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. % или же содержать в качестве добавки, как минимум, один модифицирующий элемент, выбранный из ряда: Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La с концентрацией добавки в носителе 0,1-5,0 мас. %, а сам катализатор подвергнут регенерации заявляемым способом.

Технический эффект предлагаемого регенерированного катализатора, способа регенерации катализатора и процесса гидроочистки углеводородного сырья складывается из следующих составляющих:

1. Заявляемый химический состав катализатора и его текстура обеспечивают максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья. Наличие в составе катализаторов цитратных комплексов молибдена, кобальта или никеля, селективно превращающихся в наиболее активный компонент катализа, в заявляемых концентрациях обуславливает оптимальную поверхностную концентрацию активного компонента и оптимальную морфологию частиц. Наличие в составе катализатора серы в форме поверхностных сульфатов в заявляемых концентрациях минимизирует нежелательное взаимодействие активных металлов с поверхностью носителя, которое приводит к образованию малоактивных в катализе соединений. Наличие в составе катализатора носителя либо с небольшой концентрацией примесей, либо содержащего модифицирующие добавки в заявляемых концентрациях обеспечивает дальнейшее получение активного компонента оптимального строения и морфологии. Заявляемые текстурные характеристики получаемого катализатора обеспечивают хороший доступ подлежащих превращениям молекул сырья к активному компоненту.

2. Заявляемый способ регенерации, основанный на прокалке дезактивированного катализатора в токе воздуха при температуре не более 550°C, с одной стороны, обеспечивает практически полное удаление углеродистых отложений и перевод всех металлов в форму оксидов, а серы в форму сульфатов, а с другой стороны, минимизирует спекание, что приводит к получению катализатора с оптимальными текстурными характеристиками.

3. Заявляемый способ регенерации, основанный на обработке прокаленного катализатора раствором лимонной кислоты при заявляемых условиях, обеспечивает



полный перевод оксидов металлов в форму цитратных комплексов, далее превращающихся в наиболее активный компонент катализаторов.

4. Проведение гидроочистки углеводородного сырья в заявляемых условиях в присутствии катализатора заявляемого химического состава, регенерированного заявляемым способом, позволяет получать нефтепродукты с пониженным содержанием серы.

Описание предлагаемого технического решения.

Для регенерации используют катализаторы, дезактивированные при их эксплуатации в гидроочистке различного углеводородного сырья. Как правило, катализаторы содержат, мас. %: 5,0-25,0 углерода; 5,0-15,0 серы; 0,1-2,5 азота; 8,0-16,0 мас. % Mo, 2,0-5,0 мас. % Co или Ni, носитель - остальное. Носитель представляет собой оксид алюминия  $Al_2O_3$  с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. % или же содержит в качестве добавки, как минимум, один модифицирующий элемент, выбранный из ряда: Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La с концентрацией добавки в носителе 0,1-5,0 мас. %.

Дезактивированный катализатор прокаливают на воздухе таким образом, чтобы температура в любой точке слоя катализатора не превышала  $550^\circ C$ . Для этого используют тонкий слой катализатора, минимальная толщина которого равна толщине одной гранулы, а максимальная толщина не превышает 50 мм. Температуру слоя регулируют, с одной стороны, температурой нагревательных элементов печи, а с другой стороны, скоростью подачи потока воздуха, который выполняет две функции - подводит количество кислорода, необходимое для полного выгорания углеродистых отложений и окисления поверхностных сульфидов металлов, а также отводит из слоя катализатора основное количество тепла, выделившегося при сгорании. Поскольку в данном случае горение углеродистых отложений происходит в избытке кислорода, не происходит графитизации кокса и все отложения полностью выгорают при относительно невысокой температуре. Процедура окислительной регенерации осуществляется следующим образом: навеску катализатора массой  $100 \pm 5$  г помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм и общей площадью  $60000 \text{ мм}^2$ . Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом  $0,25 \text{ м}^3/\text{ч}$  таким образом, чтобы воздух проходил через слой катализатора. Далее осуществляют прокалику по следующей программе - разогрев от комнатной температуры до  $550^\circ C$  в течение 2 ч, прокалка при  $550^\circ C$  в течение 4 ч, охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч. Такие условия прокалики хорошо моделируют условия промышленных ленточных печей и обеспечивают полное удаление углеродистых отложений при отсутствии спекания катализатора.

Получаемый после окислительной регенерации катализатор имеет объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность  $150-280 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6-15 нм и содержит, мас. %: CoO или Mo - 2,5-6,5;  $MoO_3$  - 12,0-24,0;  $SO_4^{2-}$  - 0,3-3,0; C - не более 0,2.

Далее готовят раствор лимонной кислоты с концентрацией 1,0-5,0 моль/л. Для этого в заданном объеме воды или, как минимум, одном органическом растворителе или в смеси воды и органических растворителей, представляющих собой спирты с одной или несколькими гидроксильными группами, или их метиловые или этиловые эфиры, при перемешивании и нагревании растворяют требуемое количество лимонной кислоты или моногидрата лимонной кислоты.

Далее навеску прокаленного катализатора пропитывают раствором, содержащим количество лимонной кислоты, достаточное для полного превращения оксидов металлов в цитратные комплексы  $Co(C_6H_6O_7)$  или  $Ni(C_6H_6O_7)$  и  $H_4[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}]$ .

Пропитку проводят либо по влагоемкости, либо из избытка раствора. В случае пропитки по влагоемкости, навеску катализатора помещают в стакан и порциями приливают пропиточный раствор при периодическом перемешивании слоя катализатора после добавления каждой порции раствора. В случае пропитки из

5 избытка раствора навеску катализатора помещают в колбу Шленка, оснащенную стеклянным керном, позволяющим подавать пропиточный раствор на дно колбы. Катализатор вакуумируют до остаточного давления не более 50 Торр, после чего через керн подают раствор лимонной кислоты, объем которого составляет 150% от

10 объема катализатора. Температура раствора 15-90°C, время контакта избытка раствора с катализатором 1-60 мин, после чего избыток раствора сливают с катализатора.

Далее катализатор, пропитанный раствором лимонной кислоты по влагоемкости или из избытка раствора, сушат при условиях, обеспечивающих взаимодействие

15 лимонной кислоты с оксидами металлов с образованием соответствующих цитратных комплексов. Для этого сушку проводят в два этапа - на первом этапе температура сушки ниже температуры кипения используемого растворителя, на втором этапе сушки температура превышает температуру кипения растворителя. Общая

20 продолжительность сушки составляет 1-24 ч при температуре 50-220°C.

Наличие в составе катализатора цитратных комплексов Co или Ni, Mo и поверхностных сульфатов подтверждают совокупностью следующих методов исследования: массового элементного анализа Co, Ni, Mo, C, H, S; ИК-; РФЭ- и EXAFS-спектроскопии.

25

Во всех случаях массовое содержание элементов соответствует концентрации в готовом катализаторе,  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,3-16,6;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное.

В ИК-спектрах изученных катализаторов присутствуют полосы,

30 соответствующие  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  (таблица 1).

Таблица 1	
Характеристические полосы цитратных комплексов в составе катализаторов.	
Комплексное соединение	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
35 $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$	3450, 1615, 1577, 1429, 1380, 1290, 1265, 1160, 1080, 1060, 950, 910, 845
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$	3450, 1620, 1580, 1431, 1385, 1290, 1265, 1165, 1125, 1060, 925, 890, 820
$\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$	1720, 1660, 1620, 1595, 1560, 1430, 1410; 950, 920, 900, 890, 870, 850, 820, 800, 740, 730, 690, 650, 620

Отнесения полос в ИК-спектрах сделаны в соответствии с [С.М.Цимблер, Л.Л.Шевченко, В.В.Григорьева. Журнал прикладной спектроскопии, 11 (1969) 522-528; R.I.Bickley, H.G.M.Edwards, R.Gustar, S.J.Rose, Journal of Molecular Structure, 246 (1991) 217-228; M.Matzapetakis, M.Dakanali, C.P.Raptopoulou, et al. Journal of Biological Inorganic Chemistry 5 (2000) 469-474; N.W.Alcock, M.Dudek, R.Grybos et al. J.Chem.Soc.Dalton Trans. (1990) 707-711].

40

В спектрах РФЭС присутствуют пики, соответствующие  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  -  $\text{Co}2p_{3/2}=782,0$  eВ;

или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  -  $\text{Ni}2p_{3/2}=856,7$  eВ;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  -  $\text{Mo}3d_{5/2}=232,4$  eВ;  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{S}2p=169,3$  eВ. Отнесения сделаны в соответствии с [В.И.Нефедов. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. - М.: Химия. 1984, 256 с.]. Для регенерированных катализаторов на кривых радиального распределения атомов, полученных путем Фурье-преобразования EXAFS-спектров, зарегистрированы расстояния, соответствующие  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  -  $\text{Co-O}=2,02$  Å; или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  -  $\text{Ni-O}=2,05$  Å;

50

$\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - Mo-O=1,75 и 1,95 Å; Mo-Mo=3,40 и 3,69 Å.

В результате проведения регенерации по вышеописанной методике получают катализаторы, имеющие заявляемые текстурные характеристики и содержащие цитратные соединения  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  и

поверхностные сульфаты  $\text{SO}_4^{2-}$  в заявляемых интервалах концентраций.

Далее проводят гидроочистку различного углеводородного сырья, в качестве которого используют прямогонную бензиновую фракцию с содержанием серы 0,3% и концом кипения 210°C, прямогонное дизельное топливо с содержанием серы 2,2% S и концом кипения 360°C, вакуумный газойль с содержанием серы 2,12 мас.% S и концом кипения 500°C. Гидроочистку бензина проводят при температуре 320°C, давлении 2,0 МПа, массовом расходе бензина 5 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/бензин 200.

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовом расходе дизельного топлива 2 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/дизельное топливо 300. Гидроочистку вакуумного газойля проводят при 380°C, давлении 5,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 400. Для тестирования в гидроочистке катализаторы используют в виде фракции 0,50-0,25 мм и предварительно сульфидируют путем нагрева в течение 2 ч при 250°C, а затем 2 ч при 400°C при атмосферном давлении в токе сероводорода, идущего с объемным расходом 400 ч<sup>-1</sup>.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

#### Пример 1

Регенерируют катализатор, который использовался в течение 24 месяцев в процессе гидроочистки дизельного топлива. Деактивированный катализатор содержит, мас. %: С - 11,1; S - 5,6; Со - 1,72; Мо - 7,0; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 111 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 13 нм и объем пор 0,18 см<sup>3</sup>/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 5,0 мас. % - 4,0% Si и 1,0% P.

Проводят окислительную регенерацию, для чего 100 г деактивированного катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм и общей площадью 60000 мм<sup>2</sup>. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,25 м<sup>3</sup>/час. Катализатор прокалывают по следующей программе - разогрев от комнатной температуры до 550°C в течение 2 ч, прокалка при 550°C в течение 4 ч, охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %: СоО - 2,5; МоО<sub>3</sub> - 12,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,3; С - 0,2; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 150 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 15 нм и объем пор 0,3 см<sup>3</sup>/г.

Готовят раствор лимонной кислоты в воде, имеющий концентрацию 2,5 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации пропитывают по влагеомкости 6 мл раствора лимонной кислоты при периодическом перемешивании, после чего сушат в течение 0,5 ч при 50°C, затем 0,5 ч при 220°C. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 400°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,30;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,30;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 150 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 15 нм и объем пор 0,3 см<sup>3</sup>/г.

В ИК-спектрах катализатора содержатся все характеристические полосы, типичные для  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  и  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ , приведенные в таблице 1. Значения энергий

связи, определенные и спектров РФЭС, а также межатомные расстояния, определенные методом EXAFS-спектроскопии, подтверждают наличие в катализаторе  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в указанных выше концентрациях.

Результаты гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газойля на регенерированном катализаторе приведены в таблице 2.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке свежего катализатора, отобранного из той же партии, перед проведением процесса гидроочистки и регенерации, а также катализатора после окислительной регенерации без обработки раствором лимонной кислоты. Свежий катализатор содержит кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас. %:  $\text{CoO}$  - 2,5;  $\text{MoO}_3$  - 12,0; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $153 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 15 нм и объем пор  $0,31 \text{ см}^3/\text{г}$ .

#### Пример 2

Для регенерации используют катализатор, дезактивированный в процессе получения дизельного топлива Евро-4, содержащий, мас. %:  $\text{C}$  - 15,2;  $\text{S}$  - 11,0;  $\text{Ni}$  - 4,15;  $\text{Mo}$  - 13,0; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность  $237 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 5 нм и объем пор  $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ . Носитель катализатора представляет собой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. %.

Окислительную регенерацию проводят аналогично примеру 1.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %:  $\text{NiO}$  - 6,5;  $\text{MoO}_3$  - 24,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 3,0;  $\text{C}$  - 0,15; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6 нм и объем пор  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Готовят раствор лимонной кислоты в этиловом спирте, имеющий концентрацию 3,0 моль/л. Катализатор после окислительной регенерации пропитывают избытком раствора. Для этого 20 г катализатора помещают в колбу Шленка, оснащенную стеклянным керном, позволяющим подавать пропиточный раствор на дно колбы. Катализатор вакуумируют до остаточного давления 50 Торр, после чего через керн подают раствор лимонной кислоты, объем которого составляет 60 мл. Температура раствора  $15^\circ\text{C}$ . Избыток раствора контактируют с катализатором 60 мин, после чего сливают с катализатора. Далее катализатор сушат в течение 4 ч при  $50^\circ\text{C}$ , затем 20 ч при  $220^\circ\text{C}$ .

Полученный катализатор содержит, мас. %:  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 16,60;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2,30; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6 нм и объем пор  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Данные элементного анализа, ИК-, РФЭ- и EXAFS-спектроскопии подтверждают наличие в катализаторе  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в вышеуказанных концентрациях.

Результаты гидроочистки бензина на полученном катализаторе приведены в таблице 3.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке свежего катализатора, содержащего никель и молибден в пересчете на оксиды, мас. %:  $\text{NiO}$  - 6,6;  $\text{MoO}_3$  - 24,1; носитель - остальное; и имеющего удельную поверхность  $285 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6 нм и объем пор  $0,82 \text{ см}^3/\text{г}$ , а также катализатора после окислительной регенерации без обработки раствором лимонной кислоты.

#### Пример 3

Для регенерации используют катализатор, дезактивированный в процессе получения дизельного топлива Евро-5, содержащий, мас. %: С - 10,2; S - 9,9; Со - 2,7; Мо - 12,6; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 145 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 8 нм и объем пор 0,27 см<sup>3</sup>/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 1,2 мас. % - 1,0% Р и 0,2% В.

Окислительную регенерацию проводят аналогично примеру 1.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %: СоО - 3,9; МоО<sub>3</sub> - 21,8; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 3,3; С - 0,1; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 182 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 10 нм и объем пор 0,47 см<sup>3</sup>/г.

Готовят раствор лимонной кислоты в смеси 50 об. % воды и 50 об. % этиленгликоля, имеющий концентрацию лимонной кислоты 5,0 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации пропитывают по влагоемкости 9,5 мл раствора лимонной кислоты при периодическом перемешивании, после чего сушат в течение 10 ч при 70°С, затем 4 ч при 200°С.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Со(С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>7</sub>) - 10,6; Н<sub>4</sub>[Мо<sub>4</sub>(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>О<sub>11</sub>] - 28,9; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2,7; носитель - остальное; имеет удельную поверхность 180 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 10 нм и объем пор 0,45 см<sup>3</sup>/г.

Данные элементного анализа, ИК-, РФЭ- и EXAFS-спектроскопии подтверждают наличие в катализаторе Со(С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>7</sub>); Н<sub>4</sub>[Мо<sub>4</sub>(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>О<sub>11</sub>] и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в вышеуказанных концентрациях.

Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе приведены в таблице 2.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке свежего катализатора, содержащего кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас. %: СоО - 4,0; МоО<sub>3</sub> - 22,0; носитель - остальное; и имеющего удельную поверхность 185 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 10 нм и объем пор 0,48 см<sup>3</sup>/г, а также катализатора после окислительной регенерации без обработки раствором лимонной кислоты.

#### Пример 4

Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации из примера 1 пропитывают из избытка раствора в колбе Шленка по методике, описанной в примере 2, раствором лимонной кислоты в смеси воды (10 об. %) изопропилового спирта (60 об. %) и диэтиленгликоля (30 об. %). Концентрация лимонной кислоты в растворе 1,0 моль/л.

Катализатор предварительно вакуумируют до остаточного давления 30 Торр, после чего через керн подают раствор лимонной кислоты, объем которого составляет 60 мл. Температура раствора 50°С. Избыток раствора контактируют с катализатором 5 мин, после чего сливают с катализатора. Далее катализатор сушат в течение 4 ч при 50°С, затем 10 ч при 220°С.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Со(С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>7</sub>) - 7,30; Н<sub>4</sub>[Мо<sub>4</sub>(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>О<sub>11</sub>] - 17,30; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 0,25; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 150 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 15 нм и объем пор 0,3 см<sup>3</sup>/г.

Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе приведены в таблице 2.

#### Пример 5.

Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации из примера 2 пропитывают по влагоемкости 16 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды (80

об.%), глицерина (10 об.%) и этилового эфира этиленгликоля (10 об.%). Концентрация лимонной кислоты в растворе 2,5 моль/л. Катализатор сушат при 70°C 2 ч, затем при 200°C 4 ч.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Ni(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 16,60; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 30,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2,30; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 280 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6 нм и объем пор 0,8 см<sup>3</sup>/г.

Результаты гидроочистки бензина на полученном катализаторе приведены в таблице 3.

#### Пример 6

Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации из примера 3 пропитывают из избытка раствора в колбе Шленка 50 мл раствора лимонной кислоты в смеси гексилового спирта (20 об.%) и этиленгликоля (80 об.%). Концентрация лимонной кислоты в растворе 3,0 моль/л. Катализатор предварительно вакуумируют до 50 Торр, пропитку проводят при 90°C в течение 20 мин, затем избыток раствора сливают. Катализатор сушат 1 ч при 100°C и затем 4 ч при 220°C.

Полученный катализатор содержит, масс. %: Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 10,6; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 28,9; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2,7; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 180 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 10 нм и объем пор 0,45 см<sup>3</sup>/г.

Данные элементного анализа, ИК-, РФЭ- и EXAFS-спектроскопии подтверждают наличие в катализаторе Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>); H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в вышеуказанных концентрациях.

Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе приведены в таблице 2.

#### Пример 7.

Регенерируют катализатор, который использовался в процессе гидроочистки дизельного топлива. Дезактивированный катализатор содержит, мас. %: С - 12,5; S - 9,7; Со - 3,52; Мо - 10,5; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 143 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 85 нм и объем пор 0,27 см<sup>3</sup>/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 3,0 мас. % - 2,5% Ti и 0,5% Zr.

Проводят окислительную регенерацию, для чего 50 г дезактивированного катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм и общей площадью 60000 мм<sup>2</sup>. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,1 м<sup>3</sup>/час. Катализатор прокалывают по следующей программе - разогрев от комнатной температуры до 530°C в течение 3 ч, прокалка при 530°C в течение 3 ч, охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %: СоО - 5,17; МоО<sub>3</sub> - 18,22; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2,66; С - 0,17; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 206 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 95 нм и объем пор 0,51 см<sup>3</sup>/г.

Навеску катализатора после окислительной регенерации в количестве 30 г пропитывают при 70°C по влагоемкости 15,5 мл раствора лимонной кислоты в смеси полиэтиленгликоля - 300 (50 об.%) и воды (50 об.%), имеющего концентрацию лимонной кислоты 2,55 моль/л. Катализатор сушат при 120°C 8 часов.

Полученный катализатор содержит, масс. %: Со(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>) - 13,97; H<sub>4</sub>[Mo<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O<sub>11</sub>] - 24,21; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2,14; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 200 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 95 нм и объем пор 0,50 см<sup>3</sup>/г.

Данные элементного анализа, ИК-, РФЭ- и EXAFS-спектроскопии подтверждают наличие в катализаторе  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в вышеуказанных концентрациях.

5 Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе приведены в таблице 2. Свежий катализатор, использованный для сопоставления каталитических свойств, содержит кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас. %:  $\text{CoO}$  - 5,2;  $\text{MoO}_3$  - 18,3; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $210 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $95 \text{ нм}$  и объем пор  $0,50 \text{ см}^3/\text{г}$ .

10 Пример 8.

Регенерируют катализатор, который использовался в процессе гидроочистки дизельного топлива. Дезактивированный катализатор содержит, мас. %:  $\text{C}$  - 8,9;  $\text{S}$  - 8,1;  $\text{Ni}$  - 3,02;  $\text{Mo}$  - 10,1; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную  
15 поверхность  $155 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $80 \text{ нм}$  и объем пор  $0,36 \text{ см}^3/\text{г}$ . Носитель катализатора содержит модифицирующую добавку 0,2%  $\text{Mg}$ .

Окислительную регенерацию проводят аналогично примеру 7.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %:  $\text{NiO}$  - 4,15;  $\text{MoO}_3$  - 16,43;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 3,52;  $\text{C}$  - 0,11; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $221 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $99 \text{ нм}$  и объем пор  $0,54 \text{ см}^3/\text{г}$ .

30  $30 \text{ г}$  катализатора после окислительной регенерации вакуумируют до  $50 \text{ Торр}$ , после чего контактируют при  $50^\circ\text{C}$  в течение  $20 \text{ мин}$  с  $50 \text{ мл}$  раствора лимонной кислоты в смеси этиленгликоля ( $50 \text{ об. \%}$ ) и этилового спирта ( $50 \text{ об. \%}$ ), имеющего концентрацию лимонной кислоты  $2,0 \text{ моль/л}$ , затем избыток раствора сливают. Катализатор сушат  $1 \text{ ч}$  при  $70^\circ\text{C}$  и затем  $4 \text{ ч}$  при  $150^\circ\text{C}$ .

Полученный катализатор содержит, масс. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 11,54;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 22,47;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2,92; носитель - остальное; и имеет удельную  
30 поверхность  $215 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $97 \text{ нм}$  и объем пор  $0,54 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе приведены в таблице 2. Свежий катализатор, использованный для сопоставления каталитических свойств, содержит никель и молибден в пересчете на оксиды, мас. %:  
35  $\text{NiO}$  - 4,2;  $\text{MoO}_3$  - 16,5; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $220 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $100 \text{ нм}$  и объем пор  $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Пример 9.

Регенерируют катализатор, который использовался в процессе гидроочистки дизельного топлива. Дезактивированный катализатор содержит, мас. %:  $\text{C}$  - 7,95;  
40  $\text{S}$  - 8,4;  $\text{Co}$  - 2,95;  $\text{Mo}$  - 10,8; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность  $170 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $85 \text{ нм}$  и объем пор  $0,39 \text{ см}^3/\text{г}$ . Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве  $2,4 \text{ мас. \%}$  -  $2,0\% \text{ La}$  и  $0,4\% \text{ F}$ .

45 Окислительную регенерацию проводят аналогично примеру 7.

Катализатор после окислительной регенерации содержит, мас. %:  $\text{CoO}$  - 4,12;  $\text{MoO}_3$  - 16,7;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2,2;  $\text{C}$  - 0,09; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность  $237 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  
50 средний диаметр пор  $99 \text{ нм}$  и объем пор  $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ .

$30 \text{ г}$  катализатора после окислительной регенерации вакуумируют до  $50 \text{ Торр}$ , после чего контактируют при  $20^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ мин}$  с  $50 \text{ мл}$  раствора лимонной кислоты в смеси диэтиленгликоля ( $20 \text{ об. \%}$ ) и этилового спирта ( $80 \text{ об. \%}$ ), имеющего концентрацию лимонной кислоты  $1,5 \text{ моль/л}$ , затем избыток раствора сливают.

Катализатор сушат 1 ч при 50°C и затем 6 ч при 120°C.

Полученный катализатор содержит, масс. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 11,45;  
 $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 22,81;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 1,83; носитель - остальное; и имеет удельную  
 5 поверхность 235 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 97 нм и объем пор 0,52 см<sup>3</sup>/г.

Результаты гидроочистки углеводородного сырья на полученном катализаторе  
 приведены в таблице 2. Свежий катализатор, использованный для сопоставления  
 каталитических свойств, содержит кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас. %:  
 10  $\text{CoO}$  - 4,1;  $\text{MoO}_3$  - 16,8; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 240 м<sup>2</sup>/г,  
 средний диаметр пор 100 нм и объем пор 0,54 см<sup>3</sup>/г.

Результаты гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газойля на регенерированных и свежих катализаторах.				
Катализатор	Гидроочистка дизельного топлива		Гидроочистка вакуумного газойля	
	Степень обессеривания, %	Восстановление активности, %	Степень обессеривания, %	Восстановление активности, %
Пример 1, регенерированный	99,00	99,78	97,31	99,65
Пример 1, свежий	99,22	-	97,65	-
Пример 1, после окислительной регенерации	88,93	89,63	86,21	88,29
Пример 4, регенерированный	99,10	99,88	97,55	99,90
Пример 3, регенерированный	99,32	99,78	97,05	99,76
Пример 3, свежий	99,54	-	97,28	-
Пример 3, после окислительной регенерации	87,70	88,11	86,48	88,90
Пример 6, регенерированный	99,40	99,86	97,12	99,83
Пример 7, свежий	98,40	-	-	-
Пример 7, регенерированный	99,00	100,6		
Пример 8, свежий	99,30	-	97,0	-
Пример 8, регенерированный	99,30	100,0	97,2	100,2
Пример 9, свежий	98,9	-	97,4	-
Пример 9, регенерированный	99,2	100,3	97,5	100,1

Процесс гидроочистки прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 2,2% S и концом кипения 360°C проводят при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа,  
 35 массовом расходе дизельного топлива 2 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/дизельное топливо 300. Процесс гидроочистки вакуумного газойля с содержанием серы 2,12 мас. % S и концом кипения 500°C проводят при 380°C, давлении 5,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 400. Для тестирования в гидроочистке катализаторы используют в виде фракции 0,50-0,25 мм и  
 40 предварительно сульфидируют путем нагрева в течение 2 ч при 250°C, а затем 2 ч при 400°C при атмосферном давлении в токе сероводорода, идущего с объемным расходом 400 ч<sup>-1</sup>.

Результаты гидроочистки бензина на регенерированных и свежих катализаторах.		
Катализатор	Степень обессеривания, %	Восстановление активности, %
Пример 2, регенерированный	99,00	99,64
Пример 2, свежий	99,36	-
Пример 2, после окислительной регенерации	89,04	89,61
Пример 5, регенерированный	99,20	99,84

Процесс гидроочистки прямогонной бензиновой фракции с содержанием серы 0,3% и концом кипения 210°C проводят при температуре 320°C, давлении 2,5 МПа,



массовом расходе бензина  $5 \text{ ч}^{-1}$ , объемном отношении водород/бензин 200. Для тестирования катализаторы используют в виде фракции 0,50-0,25 мм и предварительно сульфидируют путем нагрева в течение 2 ч при  $250^\circ\text{C}$ , а затем 2 ч при  $400^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении в токе сероводорода, идущего с объемным расходом  $400 \text{ ч}^{-1}$ .

Из результатов гидроочистки различного углеводородного сырья, приведенных в таблицах 2 и 3, следует, что обработка катализаторов после окислительной регенерации растворами лимонной кислоты, при условиях, обеспечивающих получение в составе катализаторов цитратных комплексов никеля, кобальта и молибдена, позволяет восстановить активность катализаторов более чем на 99%, а в некоторых случаях (см. примеры 7-9) и более чем на 100% в отличие от катализаторов, необработанных лимонной кислотой, для которых восстановление активности не превышает 90%. Получение регенерированных катализаторов, имеющих более высокую активность, чем свежие (примеры 7-9), не является ошибкой эксперимента, что было подтверждено неоднократным воспроизведением полученных результатов. Очевидно, что полученные в ходе регенерации поверхностные цитратные комплексы позволяют достичь большего уровня активности, нежели оксиды кобальта, никеля и молибдена, присутствующие в свежих катализаторах.

Соответственно, катализаторы, регенерированные заявляемым способом, пригодны для получения гидроочищенных нефтепродуктов, по содержанию серы соответствующих современным стандартам.

#### Формула изобретения

1. Регенерированный катализатор гидроочистки углеводородного сырья, имеющий объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280  $\text{м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6-15 нм, включающий в свой состав молибден, кобальт или никель, серу и носитель, отличающийся тем, что молибден, кобальт или никель содержатся в катализаторе в форме нитратных комплексных соединений  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ ,  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ , а сера содержится в форме сульфат-аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в следующих концентрациях, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,3-16,6;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\text{O}_{11}]$  - 17,3-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта или никеля могут быть координированы к цитрату молибдена.

2. Регенерированный катализатор по п.1, отличающийся тем, что носитель катализатора представляет собой оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с суммарным содержанием примесей не более 0,1 мас. %, или же содержащий в качестве добавки как минимум один модифицирующий элемент, выбранный из ряда: Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La, при этом концентрация добавки в носителе 0,1-5,0 мас. %.

3. Способ регенерации дезактивированного катализатора гидроочистки углеводородного сырья, включающий в свой состав молибден, кобальт или никель, серу и носитель, отличающийся тем, что дезактивированный катализатор прокалывают при условиях, обеспечивающих получение катализатора, имеющего объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280  $\text{м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 6-15 нм, и содержащего, мас. %:  $\text{CoO}$  или  $\text{NiO}$  - 2,5-6,5;  $\text{MoO}_3$  - 12,0-24,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,3-3,0; C - не более 0,2; далее пропитывают раствором лимонной кислоты и сушат при условиях, обеспечивающих получение катализатора, содержащего, мас. %:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  или  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  - 7,30-16,6;  $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$  - 17,30-30,0;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,25-2,70; носитель - остальное.

4. Способ регенерации по п.3, отличающийся тем, что дезактивированный

катализатор прокаливают при температуре не более 550°C в токе воздуха.

5 5. Способ регенерации по п.3, отличающийся тем, что дезактивированный катализатор после прокали пропитывают раствором лимонной кислоты в воде, или как минимум одним органическим растворителе, или в смеси воды и органических

растворителей при концентрации лимонной кислоты в растворе 1,0-5,0 моль/л.  
6. Способ регенерации по п.5, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют спирты с одной или несколькими гидроксильными группами или их метиловые или этиловые эфиры.

10 7. Способ регенерации по п.3, отличающийся тем, что дезактивированный катализатор после прокали пропитывают раствором лимонной кислоты по влагеомкости либо из избытка раствора, при этом избыток раствора после пропитки сливают с катализатора и используют для регенерации следующих партий катализатора.

15 8. Способ регенерации по п.7, отличающийся тем, что перед пропиткой из избытка раствора прокаленный катализатор вакуумируют до остаточного давления не более 50 Торр, после чего контактируют с раствором лимонной кислоты при температуре 15-90°C в течение 5-60 мин, после чего избыток раствора сливают с катализатора.

20 9. Способ регенерации по п.3, отличающийся тем, что прокаленный катализатор, пропитанный раствором лимонной кислоты, сушат на воздухе при температуре 50-220°C в течение 1-24 ч.

25 10. Способ гидроочистки углеводородного сырья при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч<sup>-1</sup>, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> в присутствии регенерированного катализатора, который содержит в своем составе молибден, кобальт или никель, серу и носитель, отличающийся тем, что используют регенерированный катализатор по любому из

30 пп.1 и 2 или регенерированный способом по любому из пп.3-9.

35

40

45

50