

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034302**

(13) **B1**

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

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>B01J 37/20</i> (2006.01) |
| 2020.01.27 | | <i>B01J 38/02</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>B01J 38/12</i> (2006.01) |
| 201692072 | | <i>B01J 38/62</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>B01J 23/94</i> (2006.01) |
| 2015.04.16 | | <i>B01J 23/882</i> (2006.01) |
| | | <i>B01J 23/883</i> (2006.01) |

(54) **СПОСОБ ОБНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ**

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| (31) 92429 | (56) WO-A2-2009126278 |
| (32) 2014.04.16 | WO-A1-2005035691 |
| (33) LU | US-A1-2013165316 |
| (43) 2017.04.28 | US-A1-2014076780 |
| (86) PCT/EP2015/058300 | |
| (87) WO 2015/158844 2015.10.22 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: | |
| КЭТЕЛИСТ РИКАВЕРИ ЮРОУП | |
| С.А. (LU) | |
| (72) Изобретатель: | |
| Венсан Гийом (FR), Сименс Джеймс | |
| Даллас (US) | |
| (74) Представитель: | |
| Веселицкая И.А., Кузенкова Н.В., | |
| Веселицкий М.Б., Белоусов Ю.В., | |
| Каксис Р.А., Куликов А.В., Кузнецова | |
| Е.В., Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. | |
| (RU) | |

-
- (57) Описан способ обновления катализатора гидроочистки, содержащего гидрирующий металл группы VIB и/или гидрирующий металл группы VIII, который включает стадии: (а) регенерация катализатора путем введения во взаимодействие указанного катализатора с содержащим кислород газом при температуре, примерно равной от 300 до 550°C, с получением регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода, (b) пропитка регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода раствором, который содержит смесь воды и лимонной кислоты, (с) выдерживание пропитанного катализатора в течение не менее 6 ч и (d) сушка выдержанного катализатора. В изобретении также описан полученный обновленный катализатор и его применение для гидроочистки углеводородного сырья.
-

B1

034302

034302
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к способу обновления катализаторов гидроочистки, к готовому катализатору, полученному этим способом, и к его применению в способе гидроочистки.

Уровень техники

Для того чтобы углеводородное сырье, использующееся в нефтеперерабатывающей промышленности, можно было использовать во многих продуктах и способах, его необходимо очистить. Значительную часть углеродного сырья подвергают так называемой гидроочистке. Задачей гидроочистки является уменьшение количества примесей, содержащихся в углеводородном сырье.

В частности, задачей гидроочистки является удаление серо- и азотсодержащих соединений.

Углеводородное сырье часто содержит серо- и азотсодержащие соединения. Эти соединения являются причиной выброса в атмосферу оксидов серы и оксидов азота, когда углеводородные продукты используют в качестве топлива и сжигают. Эти оксиды серы и оксиды азота считаются вредными для окружающей среды. Вследствие этого федеральные и международные регуляторные органы постоянно устанавливают требования о более низких содержаниях азота и серы в топливе, чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды путем максимально возможного уменьшения количества этих соединений, образующихся при сгорании топлива. Таким образом, все в большей степени необходима разработка более эффективных способов гидроочистки.

На эффективность способа гидроочистки отчасти влияет активность используемых катализаторов гидроочистки. Эти катализаторы обеспечивают превращение сырья в пригодные для применения материалы. Однако при использовании катализаторов гидроочистки их активность уменьшается. Таким образом образующиеся отработанные катализаторы можно использовать в характеризующихся менее строгими требованиями способах гидроочистки после того, как их, по меньшей мере, регенерируют.

Однако регенерированные катализаторы обладают не такой высокой активностью, как исходные катализаторы, вследствие образования агломератов металлов, содержащихся в катализаторе.

Разработаны многочисленные способы реактивации отработанных катализаторов, такие как, например, так называемый способ обновления. Задачей обновления является восстановление активности катализаторов до исходной активности или, по меньшей мере, до активности, превышающей активность, обеспечиваемую после проведения стадии простой регенерации. Однако эффективность способа обновления может зависеть от нескольких параметров, таких как подвергающийся обработке катализатор, рабочие условия проведения способа или реагент, используемый для обновления.

Таким образом, сохраняется необходимость разработки эффективных и легко осуществляемых способов восстановления активности отработанных катализаторов.

Техническая задача

Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного и легко осуществляемого способа обновления катализаторов гидроочистки.

Эта задача решена с помощью способа обновления катализаторов гидроочистки, определенного в п.1 формулы изобретения.

Общее описание изобретения

Для решения указанной выше задачи в настоящем изобретении разработан способ обновления катализатора гидроочистки, содержащего гидрирующий металл группы VIB и/или гидрирующий металл группы VIII, который включает стадии:

- a) регенерация катализатора путем введения во взаимодействие указанного катализатора с содержащим кислород газом при температуре, примерно равной от 300 до 550°C, с получением регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода,
- b) пропитка регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода раствором, который содержит смесь воды и лимонной кислоты,
- c) выдерживание пропитанного катализатора в течение не менее 6 ч и
- d) сушка выдержанного катализатора.

Пропитывающий раствор содержит комбинацию воды и реагента для обновления, которым является лимонная кислота, исключая любые другие соединения.

В действительности, только одну лимонную кислоту уже исследовали в качестве реагента для обновления катализатора, однако эксперименты оказались безуспешными.

В действительности, в заявке на патент WO 2005035691 раскрыт способ обновления катализатора гидроочистки, содержащего оксид металла группы VIB и оксид металла группы VIII. Этот способ включает стадию введения во взаимодействие катализатора гидроочистки с кислотой и органической добавкой, которая обладает температурой кипения, находящейся в диапазоне 80-500°C, и растворимостью в воде, составляющей не менее 5 г/л. В частности, кислотой, наряду с другими возможными кислотами, может являться органическая кислота, такая как лимонная кислота (см. стр. 9, строка 31 в публикации WO 2005035691).

В заявке на патент WO 2005035691 приведены сравнительные эксперименты 1-3 и эксперименты примеров 4-8, проведенные в соответствии с описанным способом. В сравнительном примере 2 (CE2) описана реактивация регенерированного катализатора с помощью лимонной кислоты (5 мас.% в пересече-

те на массу катализатора, время выдерживания 2 ч при 60°C). В примерах 4-8 описано использование пропитывающих растворов, содержащих комбинацию лимонной кислоты и органической добавки. В частности, в примерах 4-8 описано использование раствора, содержащего комбинацию лимонной кислоты и полиэтиленгликоля, уксусной кислоты и полиэтиленгликоля или лимонной кислоты и глицерина.

Для каждого из этих реактивированных катализаторов определяли удельную объемную активность (УОА). Однако значение УОА, полученное в случае использования лимонной кислоты (СЕ2), а именно равное 46, являлось неудовлетворительным, поскольку оно лишь незначительно превышало значение УОА, полученное для регенерированного катализатора СЕ1. В отличие от этого в примерах 4-8, в которых описано использование комбинации органической кислоты и органической добавки, получены удовлетворительные значения УОА, в особенности в примерах 5 и 8, в которых использовали кислоту и органическую добавку при высокой концентрации, где получены значения УОА, равные 76 и 97.

Таким образом, в заявке на патент WO 2005035691 показано, что использование лимонной кислоты и воды не приводит к восстановлению каталитической активности регенерированного катализатора. В действительности, в заявке на патент WO 2005035691 показано, что для получения удовлетворительных результатов необходимо, по меньшей мере, объединять лимонную кислоту с другой органической добавкой. Описание и в особенности экспериментальные результаты, раскрытые в заявке на патент WO 2005035691, убедительно показывают, что для обновления катализатора не следует использовать только одну лимонную кислоту.

В противоположность описанию, приведенному в заявке на патент WO 2005035691, авторы настоящего изобретения неожиданно установили, что в способе восстановления каталитической активности катализатора можно использовать лимонную кислоту в воде без добавления какой-либо органической добавки. Еще более неожиданно оказалось, что авторы настоящего изобретения разработали способ, который позволяет обеспечить активность обновленного катализатора, существенно превышающую активность свежего катализатора.

В действительности несколько отработанных катализаторов обрабатывали способом, предлагаемым в настоящем изобретении, который включает использование пропитывающего раствора, содержащего воду и лимонную кислоту. Для каждого катализатора, обновленного способом, предлагаемым в настоящем изобретении, определяли значение УОА. Значения УОА, определенные для этих обновленных катализаторов, составляют от 94 до 116, тогда как значение УОА, определенное в эксперименте, раскрытом в заявке на патент WO 2005035691, равно лишь 46. В действительности значение УОА обновленного катализатора, полученного способом, предлагаемым в настоящем изобретении, более чем в 2 раза превышает значение, приведенное в заявке на патент WO 2005035691. Некоторые из обновленных катализаторов обладают даже лучшими характеристиками, чем свежие катализаторы, и такой результат еще не был получен в промышленности.

Таким образом, авторы настоящего изобретения разработали способ, в котором реагент для обновления содержит только лимонную кислоту (в воде), и который обеспечивает существенное улучшение активности катализатора. Если не ограничиваться какими-либо теоретическими соображениями, то можно предположить, что улучшение активности катализатора происходит вследствие

образования стабильного комплекса с промоторами (Co, Ni);

улучшения диспергирования MoO_3 на поверхности подложки вследствие образования цитратного комплекса молибдена, как это показано с помощью электронной микроскопии;

растворения нежелательных кристаллических фаз CoMoO_4 или NiMoO_4 , как это показано с помощью рентгенографии.

Катализатор гидроочистки, использующийся в этом способе, может представлять собой содержащий добавку катализатор или не содержащий добавку катализатор.

Термин "содержащий добавку катализатор" означает катализатор, в который до его использования в способе гидроочистки углеводородного сырья или до предварительного сульфидирования, проводимого до использования катализатора в способе гидроочистки, включена органическая добавка. Органические добавки означают любые органические соединения, содержащиеся в химической структуре по меньшей мере один гетероатом. Гетероатомы включены, если атом, отличающийся от атома углерода или водорода, связан с атомом углерода. Гетероатомы обычно включают атомы азота, кислорода, серы, фосфора, хлора, брома и йода. Примеры добавок включают карбоновые кислоты (лимонная кислота, винная кислота, уксусная кислота и т.п.), простые (поли)эфир (полиэтиленгликоль, дипропиленгликоль и т.п.), сахара (глюкоза, фруктоза и т.п.), N-содержащие соединения (моноэтанолламин, ЭДТК (этилендиаминтетрауксусная кислота), ДТПК (диэтилентриаминпентауксусная кислота) и т.п.) и S-содержащие соединения (димеркапрол, димеркаптоянтарная кислота и т.п.). Термин "не содержащий добавку катализатор" означает катализатор, в который до его использования в способе гидроочистки углеводородного сырья или до предварительного сульфидирования, проводимого до использования катализатора в способе гидроочистки, не включена органическая добавка.

Начальная концентрация углерода в отработанном катализаторе гидроочистки (а именно до его обработки способом, предлагаемым в настоящем изобретении) может составлять, например, от 5 до 25 мас.% в пересчете на полную массу катализатора гидроочистки до его обработки способом обновления.

Содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор также включает гидрирующий металл группы VIВ. Гидрирующий металл группы VIВ предпочтительно может быть выбран из группы, включающей хром, молибден или вольфрам. Предпочтительно, если гидрирующим металлом группы VIВ является молибден. Предпочтительно, если концентрация гидрирующего металла группы VIВ составляет от 5 до 25 мас.% и более предпочтительно от 10 до 20 мас.% в пересчете на полную массу катализатора, концентрация гидрирующего металла группы VIВ выражена, как концентрация элемента, а не оксида, например, если гидрирующим металлом группы VIВ является Мо, то концентрация выражена, как выраженное в мас.% количество Мо, а не выраженное в мас.% количество MoO_3 .

Содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор также включает гидрирующий металл группы VIII. Предпочтительно, если гидрирующий металл группы VIII может быть выбран из группы, включающей железо, кобальт и никель. Предпочтительно, если гидрирующим металлом группы VIII является кобальт и/или никель. Предпочтительно, если концентрация гидрирующего металла группы VIII составляет от 1 до 8 мас.% и более предпочтительно от 3 до 5 мас.% в пересчете на полную массу катализатора, концентрация гидрирующего металла группы VIII выражена, как концентрация элемента, а не оксида.

Содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор также может включать дополнительные компоненты, такие как, например, галогены, бор и/или фосфор. Содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор может включать, например, от 0,5 до 1 мас.% бора и более предпочтительно примерно 0,8 мас.% бора в пересчете на полную массу катализатора, концентрация бора выражена, как концентрация элемента (обозначен, как В), а не оксида.

В одном варианте осуществления содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор включает от 0,5 до 8 мас.% и предпочтительно от 0,8 до 5 мас.% фосфора в пересчете на полную массу катализатора, концентрация фосфора выражена, как концентрация элемента (обозначен, как Р), а не оксида.

Содержащий добавку или не содержащий добавку катализатор также может включать носитель или подложку, предпочтительно пористый носитель. Такие катализаторы обычно называются катализаторами на подложках. Компонент-подложка катализатора на подложке может представлять собой любые обычные оксиды металлов, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, оксид магния, диоксид титана, диоксид циркония или их смеси. Предпочтительным является оксид алюминия. Компонент-подложка катализатора может находиться в любой подходящей форме, такой как сферы, pellets или экструдаты.

Предпочтительно, если полный объем пор пористого носителя или подложки может находиться в диапазоне, составляющем от примерно 0,2 до примерно 2 $\text{см}^3/\text{г}$. Предпочтительно, если площадь поверхности подложки из оксида алюминия, определенная по методике БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер), может находиться в диапазоне от примерно 100 до примерно 400 $\text{м}^2/\text{г}$.

Исходная процедура гидроочистки приводит к тому, что катализатор на подложке становится отработанным или частично отработанным катализатором, по меньшей мере, отчасти вследствие наличия кокса на отработанном или частично отработанном катализаторе.

Предпочтительно, если до проведения обновления отработанный или частично отработанный катализаторы содержат лишь умеренное количество кокса, такое как, например, составляющее менее примерно 15 мас.% или менее примерно 20 мас.%. Предпочтительно, если после проведения обновления, предлагаемого в настоящем изобретении, катализатор на подложке может обладать площадью поверхности и прочностью по отношению к раздавливанию, составляющими примерно 70% от значений, соответствующих свежему катализатору.

Перед проведением способа обновления содержащий добавку или не содержащий добавку отработанный катализатор можно предварительно обработать путем проведения процедуры отгонки (до проведения стадии а) способа). Эта необязательная стадия отгонки обеспечивает удаление летучих углеводородов, оставшихся в катализаторе. Катализатор вводят во взаимодействие с горячим паром или газом, разбавленным воздухом, продуктами сгорания природного газа или азотом при температуре, равной от 150 до 450°C или даже равной от 150 до 550°C.

Стадия а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, представляет собой регенерацию содержащего добавку или не содержащего добавку катализатора. Стадию регенерации проводят путем введения во взаимодействие указанного катализатора с содержащим кислород газом при температуре, равной от 300 до 550°C, и предпочтительно равной от 400 до 500°C. Предпочтительно, если содержащим кислород газом может являться воздух и концентрация кислорода может составлять, например, от 10 до 21 об.%. Предпочтительно, если стадию регенерации можно провести до обеспечения содержания углерода в катализаторе, равного менее 0,5 мас.% в пересчете на полную массу катализатора. В одном варианте осуществления настоящего изобретения после проведения стадии регенерации а) содержание углерода в катализаторе гидроочистки может являться, например, меньшим или равным 0,4 мас.%; меньшим или равным 0,3 мас.%; меньшим или равным 0,2 мас.% или меньшим или равным 0,1 мас.% в пересчете на полную массу катализатора. В одном варианте осуществления настоящего изобретения после проведения стадии регенерации а) содержание углерода в катализаторе гидроочистки может являться, напри-

мер, большим или равным 0; большим или равным 0,1 мас.%; большим или равным 0,2 мас.%; большим или равным 0,3 мас.% или большим или равным 0,4 мас.% в пересчете на полную массу катализатора.

Предпочтительно, если после проведения стадии регенерации а) выраженное в процентах содержание углерода может составлять менее 0,5 мас.%. Катализатор, полученный после завершения стадии регенерации, обладает активностью, которая может составлять, например, от 75 до 90% от активности свежего катализатора. Стадию регенерации обычно проводят в конвейерной или вращающейся печи. После завершения окислительной регенерации получают металлы на подложке-носителе.

Затем регенерированный катализатор с уменьшенным содержанием углерода обрабатывают путем проведения стадии пропитки. В действительности, катализатор вводят во взаимодействие с водным раствором. Этот пропитывающий раствор содержит смесь воды и лимонной кислоты. В одном варианте осуществления пропитывающий раствор содержит от 5 до 20 мас.% лимонной кислоты в воде.

В одном варианте осуществления пропитывающий раствор содержит

от 5 до 20 мас.% лимонной кислоты и

от 80 до 95 мас.% воды

при условии, что сумма количеств этих компонентов составляет 100 мас.%.

Пропитка катализатора с уменьшенным содержанием углерода этим пропитывающим раствором обеспечивает обновление указанного катализатора. Предпочтительно, если пропитку катализатора проводят до полного насыщения пор катализатора, т.е. до тех пор, пока поры в основном станут заполнены пропитывающим раствором.

Лимонная кислота представляет собой слабую кислоту, обладающую формулой $C_6H_8O_7$. В одном варианте осуществления концентрация лимонной кислоты составляет от 0,05 моль лимонной кислоты/1 моль гидрирующих металлов до 0,5 моль лимонной кислоты/1 моль гидрирующих металлов и предпочтительно составляет примерно 0,15 моль лимонной кислоты/1 моль гидрирующих металлов. Эта концентрация лимонной кислоты приведена в пересчете на количество гидрирующих металлов, содержащихся в регенерированном катализаторе после проведения регенерации и до проведения способа обновления.

Затем на стадии с) пропитанный катализатор выдерживают в течение не менее 6 ч, предпочтительно в течение не менее 8 ч, более предпочтительно в течение не менее 10 ч, более предпочтительно в течение не менее 12 ч, наиболее предпочтительно в течение не менее 14 ч и особенно предпочтительно в течение не менее 16 ч. Также предпочтительно, если время выдерживания может составлять не менее 24 ч, более предпочтительно не менее 40 ч и еще более предпочтительно не менее 96 ч. Предпочтительно, если стадию выдерживания проводят при комнатной температуре. Во время выдерживания протекает экзотермическая реакция и температура катализатора может возрасти вплоть до равной $50^{\circ}C$ или даже выше. Обычно во время выдерживания не используют внешнее нагревание/охлаждение катализатора. Предпочтительно, если выдерживание завершают, когда исчезают нежелательные кристаллические фазы, такие как $CoMoO_4$ или $NiMoO_4$. За наличием этих кристаллических частиц можно легко следить с помощью РГГ (рентгенография). В одном варианте осуществления время выдерживания не превышает 504 ч, предпочтительно не превышает 336 ч и более предпочтительно не превышает 168 ч.

Затем после проведения стадии выдерживания полученный катализатор сушат для удаления по меньшей мере части воды, предпочтительно до удаления не менее 80 мас.% воды и более предпочтительно до удаления не менее примерно 85 мас.% воды в пересчете на массу катализатора. Предпочтительно, если стадию сушки проводят при температуре, равной от 80 до $300^{\circ}C$, более предпочтительно равной от 80 до $200^{\circ}C$, более предпочтительно равной от 100 до $150^{\circ}C$ и наиболее предпочтительно примерно равной $120^{\circ}C$. Обычно стадию сушки проводят до обеспечения остаточных потерь при прокаливании, составляющих менее 15 мас.% в пересчете на массу катализатора. Эту величину можно определить. Эту стадию можно проводить в течение, например, примерно 1 ч. Если катализатор сушат при температурах, превышающих температуру разложения лимонной кислоты, т.е. $>175^{\circ}C$, то во время этой стадии удаляется вода, а также лимонная кислота. При температурах сушки, приведенных выше, во время стадии сушки вода удаляется полностью, а также может удалиться до 25% лимонной кислоты.

Способ также может включать дополнительную стадию е), которая представляет собой сульфидирование полученного обновленного катализатора. Стадию сульфидирования проводят после стадии сушки d). В действительности, перед использованием катализаторов для гидроочистки их обычно сульфидируют для превращения гидрирующих металлов в их сульфиды.

Катализаторы, полученные способом обновления, обладают лучшей, более высокой каталитической активностью, чем регенерированные катализаторы, и в некоторых случаях даже обладают активностью, превышающей активность свежих катализаторов (а именно, катализаторов, которые ни разу не использовали). То обстоятельство, что способ обновления отработанных катализаторов гидроочистки обеспечивает получение обновленного катализатора, который обладает более высокой активностью, чем свежий катализатор, является неожиданным и не известным ранее результатом. Этот результат является еще более неожиданным, поскольку, как указано выше, в предшествующем уровне техники показано, что активности обновленных катализаторов составляют 46% от активностей свежих катализаторов.

Объектом настоящего изобретения также является обновленный катализатор, полученный способом обновления, и его применение в способе гидроочистки. В частности, объектом настоящего изобретения

является способ гидроочистки углеводородного сырья, в котором углеводородное сырье при условиях гидроочистки вводят во взаимодействие с обновленным катализатором, полученным способом обновления, предлагаемым в настоящем изобретении.

Все описанные выше варианты осуществления можно объединить разумным образом.

Примеры

Пример 1. Обновление использованного катализатора с помощью лимонной кислоты.

Следующие не содержащие добавку катализаторы: имеющийся в продаже CoMo катализатор 1 (ТК-576), имеющийся в продаже NiMo катализатор 1 (HR-538) и имеющийся в продаже CoMo катализатор 2 (DC-2532), обрабатывали с использованием способа обновления, предлагаемого в настоящем изобретении. Сначала катализаторы обрабатывали путем отгонки для удаления углеводорода, затем регенерировали на воздухе при температуре, которая составляла от 400 до 450°C, для удаления углерода и серы и обеспечения содержания углерода, составляющего менее 0,5 мас.%. После окислительной регенерации получали металлы на подложке-носителе из оксида алюминия.

Физические/химические характеристики регенерированных материалов являлись следующими:

	Имеющийся в продаже CoMo катализатор 1	Имеющийся в продаже NiMo катализатор 1	Имеющийся в продаже CoMo катализатор 2
Содержание углерода (мас.%)	0,34	0,05	0,16
Содержание серы (мас.%)	0,52	0,21	0,34
Площадь поверхности (м ² /г)	196	202	199
Объем водных пор (см ³ /г)	0,465	0,578	0,567
ППП при 485°C (мас.%)	1,81	0,67	1,09
Содержание кобальта (мас.%)	3,55	-	3,10
Содержание молибдена (мас.%)	14,68	10,84	10,85
Содержание никеля (мас.%)	-	2,28	0,56
Содержание фосфора (мас.%)	-	2,51	2,16
Содержание бора (мас.%)	0,82	-	-

* ППП - потери при прокаливании

Регенерированные катализаторы пропитывали раствором лимонной кислоты в воде при концентрации, равной 0,15 моль/л моль гидрирующих металлов, до полного насыщения пор. Концентрация лимонной кислоты в воде, а именно концентрация лимонной кислоты в пропитывающем растворе, использованном для пропитки регенерированного катализатора, составляла 12,0 мас.% лимонной кислоты в случае имеющегося в продаже CoMo катализатора 1; 7,1 мас.% лимонной кислоты в случае имеющегося в продаже NiMo катализатора 1 и 8,3 мас.% лимонной кислоты в случае имеющегося в продаже CoMo катализатора 2. Затем регенерированные-пропитанные катализаторы выдерживали при комнатной температуре в течение не менее 16 ч и получали выдержанные-пропитанные катализаторы. Выдержанные-пропитанные катализаторы сушили при 120°C в течение 1 ч и получали обновленные катализаторы.

Активности регенерированного и обновленного имеющегося в продаже CoMo катализатора 1 определяли с использованием сырья SRGO+ (прямогонный газойль) при следующих условиях проведения исследования: давление = 30 бар; ЧОСЖ (часовая объемная скорость жидкости) = 1,5 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 250 стандартных л/л; СВТС (средневзвешенное значение температуры слоя) = 350°C.

Активности регенерированного и обновленного имеющегося в продаже NiMo катализатора 1 определяли с использованием сырья SRGO+ при следующих условиях проведения исследования: давление = 35 бар; ЧОСЖ = 1,3 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 200 стандартных л/л; СВТС = от 335 до 355°C.

Активности регенерированного и обновленного имеющегося в продаже CoMo катализатора 2 определяли с использованием сырья SRGO+ при следующих условиях проведения исследования: давление = 41,4 бар; ЧОСЖ = 1,5 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 214 стандартных л/л; СВТС = 343°C.

Состав сырья SRGO+ являлся следующим:

Сера	мг/кг	8920
Азотсодержащие соединения	мг/кг	26,0
Азот	мг/кг	50
Плотность при 25°C	г/мл	
Плотность при 15°C	г/мл	0,8388
Водород	мас.%	
Моноароматические углеводороды	мас.%	15,8
Диароматические углеводороды (ДАУ)	мас.%	9,7
Три+-ароматические углеводороды (Т+АУ)	мас.%	0,5
Бромное число	г/100 г	1,1

Для каждого обновленного катализатора определяли относительную удельную объемную активность в реакции гидродесульфирования. Получены следующие результаты.

	Имеющийся в продаже СоМо катализатор 1	Имеющийся в продаже NiMo катализатор 1	Имеющийся в продаже СоМо катализатор 2
Свежий катализатор	100%	100%	100%
Регенерированный катализатор	85%	85%	91%
Катализатор примера 1 (предлагаемый в настоящем изобретении)	94%	109%	116%

Значения активности выражены в процентах от активности свежего катализатора. Эти результаты подтверждают, что при рассмотрении активности катализаторов в реакции гидродесульфирования (ГДС) обновленные катализаторы являются более эффективными, чем регенерированные катализаторы, и даже более эффективными, чем свежие катализаторы, в особенности, чем имеющийся в продаже NiMo катализатор 1 и чем имеющийся в продаже СоМо катализатор 2, когда активность обновленных катализаторов превышает принятую за 100% активность имеющихся в продаже катализаторов.

Пример 2. Дополнительные результаты.

Несколько катализаторов обновляли способом, предлагаемым в настоящем изобретении: имеющийся в продаже СоМо катализатор 3 (DC 2118) и имеющийся в продаже NiMo катализатор 2 (DN 3110). Для каждого полученного обновленного катализатора определяли относительную удельную объемную активность в реакции гидродесульфирования (ГДС-УОА).

Составы исследованных катализаторов гидроочистки 2.1-2.2 являлись следующими:

Примеры	Тип катализатора	Содержание Мо (мас.%)	Содержание Со (мас.%)	Содержание Ni (мас.%)	Содержание Р (мас.%)	Содержание В (мас.%)
2.1	Имеющийся в продаже СоМо катализатор 3	14,47	4,32	0,77	2,33	-
2.2	Имеющийся в продаже NiMo катализатор 2	14,47	-	4,89	2,17	-

Содержание углерода в катализаторах примеров 2.1 и 2.2 после регенерации для обоих катализаторов примеров 2.1 и 2.2 составляло 0,06 мас.% в пересчете на полную массу катализатора.

Эти катализаторы гидроочистки подвергали пропитке (после стадии регенерации) при следующих условиях:

Примеры	Реагент, содержащийся в пропитывающем растворе	Концентрация (моль/1 моль гидрирующих металлов)	Температура сушки (°C)	Время выдерживания (ч)
2.1	Лимонная кислота	0,15	120	>16
2.2	Лимонная кислота	0,20	120	>40

Концентрация лимонной кислоты в воде, используемой в качестве пропитывающего раствора, составляла 13,7 мас.% лимонной кислоты в случае катализатора примера 2.1 и 13,0 мас.% лимонной кислоты в случае катализатора примера 2.2.

Обновленные катализаторы 2.1 и 2.2 исследовали с использованием сырья LGO (легкий газойль).

Состав сырья LGO являлся следующим:

Сера	мг/кг	11000
Азотсодержащие соединения	мг/кг	44,0
Азот	мг/кг	120
Плотность при 25°C	г/мл	
Плотность при 15°C	г/мл	0,8534
Водород	мас.%	
Моноароматические углеводороды	мас.%	17,1
Диароматические углеводороды (ДАУ)	мас.%	11,5
Три+-ароматические углеводороды (Т+АУ)	мас.%	1,0
Полициклические ароматические углеводороды	мас.%	12,5
Полное количество ароматических углеводородов	мас.%	29,6
Бромное число	г/100 г	1,0

Условиях проведения исследования катализаторов 2.1-2.2 с использованием сырья LGO являлись следующими: давление = 41,4 бар; ЧОСЖ = 1,00 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 214 стандартных л/л; СВТС = 354,5°C.

В частности, для каждого полученного обновленного катализатора определяли относительную удельную объемную активность в реакции гидродесульфирования (ГДС-УОА).

Полученные результаты являлись следующими:

Примеры	ГДС-УОА (%)
2.1	95
2.2	111

Обновленные катализаторы обладают превосходными выраженными в процентах значениями ГДС-УОА. В некоторых случаях эти выраженные в процентах значения даже превышают 100, и это означает, что активность обновленного катализатора превышает активность свежего катализатора. Таким образом, обновленные катализаторы обладают восстановленной активностью, превышающей активность свежих катализаторов.

Влияние температуры сушки.

Катализатор, имеющийся в продаже, NiMo катализатор 3 (DN-3551) (Mo = 14,5 мас.%, Ni = 3,6 мас.%; P = 2,2 мас.%), обновляли с использованием лимонной кислоты (ЛК) в воде при концентрации, равной 0,15 моль ЛК/1 моль гидрирующего металла, и выдерживали в течение 16 ч.

Условия проведения исследования имеющегося в продаже NiMo катализатора 3 с использованием сырья LGO являлись следующими: давление = 41,4 бар; ЧОСЖ = 1,5 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 214 стандартных л/л; СВТС = 340-375°C.

Установлено, что более высокая температура сушки обеспечивает лучшие результаты, в действительности, активность обновленного катализатора, высушенного при 220°C, выше, чем высушенного при 120°C (измеряли температуру катализатора).

Температура сушки (°C)	ГДС-УОА (%)
120	116
220	122
300	116

Влияние времени выдерживания.

Катализатор, имеющийся в продаже, NiMo катализатор 4 (DN-3100) (Mo = 12,5 мас.%; Ni = 3,1 мас.%; P = 3,1 мас.%), обрабатывали способом, описанным выше, с использованием разных времен выдерживания.

Условия проведения исследования имеющегося в продаже NiMo катализатора 4 с использованием сырья LGO являлись следующими: давление = 50 бар; ЧОСЖ = 1,5 ч⁻¹; H₂/нефтепродукт = 214 стандартных л/л; СВТС = 375°C.

Установлено, что время выдерживания, равное менее 4 ч, не обеспечивает приемлемые результаты, в действительности, активность обновленного катализатора остается значительно более низкой, чем активность нового катализатора (активность: 100%), тогда как более продолжительное время выдерживания обеспечивает более высокую активность катализатора.

Время выдерживания (ч)	ГДС-УОА (%)
2	77
4	82
72	105

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обновления катализатора гидроочистки, содержащего гидрирующий металл группы VIB и/или гидрирующий металл группы VIII, который включает стадии:

а) регенерация катализатора путем введения во взаимодействие указанного катализатора с содер-

жащим кислород газом при температуре, равной от 300 до 550°C, с получением регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода, где после завершения стадии регенерации а) содержание углерода составляет менее 0,5 мас.% в пересчете на полную массу катализатора,

б) пропитка регенерированного катализатора с уменьшенным содержанием углерода раствором, который состоит из смеси воды и лимонной кислоты,

с) выдерживание пропитанного катализатора при комнатной температуре в течение не менее 14 ч и

д) сушка выдержанного катализатора,

где в способе используют лимонную кислоту в воде без какой-либо дополнительной органической добавки.

2. Способ по п.1, в котором на стадии сушки д) температура равна от 80 до 300°C и предпочтительно примерно равна 120°C.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором концентрация лимонной кислоты составляет от 0,05 моль лимонной кислоты/1 моль гидрирующих металлов до 0,5 моль лимонной кислоты/1 моль гидрирующих металлов в пересчете на количество гидрирующих металлов, содержащихся в регенерированном катализаторе.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором раствор состоит из

от 5 до 20 мас.% лимонной кислоты и

от 80 до 95 мас.% воды

при условии, что сумма количеств этих компонентов составляет 100 мас.%.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор гидроочистки представляет собой содержащий добавку катализатор, где до использования катализатора в способе гидроочистки углеводородного сырья или до предварительного сульфидирования, проводимого до использования катализатора в способе гидроочистки, в него включена органическая добавка, или не содержащий добавку катализатор, где до использования катализатора в способе гидроочистки углеводородного сырья или до предварительного сульфидирования, проводимого до использования катализатора в способе гидроочистки, в него не включена органическая добавка.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором до обработки катализатора способом гидроочистки он содержит от 10 до 20 мас.% гидрирующего металла группы VIB и/или от 3 до 5 мас.% гидрирующего металла группы VIII, концентрации выражены как концентрации элементов.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором гидрирующим металлом группы VIB является молибден.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором гидрирующим металлом группы VIII является кобальт или никель или их смесь.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор гидроочистки включает галогены, фосфор и/или бор.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор гидроочистки включает пористый носитель, которым предпочтительно является оксид алюминия.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ включает проводимую до стадии а) стадию отгонки, на которой катализатор вводят во взаимодействие с горячим паром или газом, разбавленным воздухом, продуктами сгорания природного газа или азотом при температуре, равной от 150 до 550°C.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ включает стадию сульфидирования, проводимую после стадии д).

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии с) время выдерживания пропитанного катализатора составляет не менее 16 ч.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором время выдерживания пропитанного катализатора не превышает 504 ч, предпочтительно не превышает 336 ч и более предпочтительно не превышает 168 ч.

