

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037668**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.28

(21) Номер заявки
201900110

(22) Дата подачи заявки
2017.08.22

(51) Int. Cl. **B01J 23/92** (2006.01)
B01J 27/053 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)

(54) РЕГЕНЕРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ

(31) **2016134371**

(32) **2016.08.22**

(33) **RU**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/RU2017/000607**

(87) **WO 2018/038643 2018.03.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ
НПЗ" (АО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-
ОНПЗ") (RU)**

(72) Изобретатель:
**Климов Олег Владимирович, Будуква
Сергей Викторович, Чесалов Юрий
Александрович, Просвирин Игорь
Петрович, Носков Александр
Степанович (RU)**

(74) Представитель:
Мазуровская М.М. (RU)

(56) **RU-C1-2484896
RU-C1-2474474
RU-C2-2557248
RU-C1-2402380**

(57) Изобретение относится к регенерированным катализаторам гидроочистки, предназначенным для получения малосернистого дизельного топлива. Изобретение решает задачу создания улучшенного регенерированного катализатора гидроочистки. Описан регенерированный катализатор гидроочистки, имеющий объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м²/г, средний диаметр пор 6-15 нм, включающий в свой состав молибден, кобальт, серу и носитель, при этом молибден и кобальт содержатся в катализаторе в форме смеси комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, сера содержится в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} , в следующих концентрациях, мас%: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ - 5,1-18,0; $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ - 7,5-15,0; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ - 4,3-19,0; SO_4^{2-} - 0,5-2,30; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта могут быть координированы к цитрату молибдена $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ и к 6-молибдокобальтату $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$. Технический результат - изобретение позволяет получить регенерированные катализаторы, активность которых в гидроочистке дизельного топлива составляет 100% и более от активности свежих катализаторов.

037668 B1

037668 B1

Изобретение относится к регенерированным катализаторам гидроочистки, предназначенным для получения малосернистого дизельного топлива.

В настоящее время российская нефтеперерабатывающая промышленность производит дизельные топлива с содержанием серы не более 10 ppm, соответствующие нормам ЕВРО-5. Получение таких малосернистых топлив достигается путём глубокой гидроочистки прямогонных или смесевых дизельных фракций только при использовании высокоактивных катализаторов, обеспечивающих степень гидрообессеривания не менее 99%. Такая степень обессеривания достижима только на современных катализаторах последнего поколения.

В ходе эксплуатации катализаторы неизбежно дезактивируются и нуждаются в регенерации. Для регенерации применяется окислительное удаление углеродистых отложений (основной причины дезактивации), однако окислительная регенерация современных высокоактивных катализаторов гидроочистки позволяет восстановить их активность не более чем на 90%, что недостаточно для повторного использования катализаторов в процессах получения малосернистых дизельных топлив ЕВРО-5. В связи с этим необходима разработка регенерированных катализаторов глубокой гидроочистки, имеющих активность не менее 99% от активности свежих катализаторов.

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

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

1) регенерация в туннельной печи, разделённой 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 [С. Vuitel, NPRA Ann. Meeting, Oct. 8-10, 1997.];

2) регенерация во вращающейся наклонной печи, в которой имеются рёбра 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 счёт 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.

Известен способ повышения активности регенерированных катализаторов [US № 7087546, В01 20/34; EP № 1418002 A2, В01J 23/85, С10G 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 органической добавки могут использоваться также соединения, содержащие аминогруппу (-NH₂), гидроксогруппу (-OH), карбоксильную группу (-COOH).

Так в WO 2005070542 A1, В01 38/48, описан способ восстановления активности катализаторов путём их обработки этилендиаминтетрауксусной, нитрилтриуксусной, гидроксипропантриуксусной кислотами. Катализатор после окислительной регенерации пропитывают растворами приведённых добавок с мольным соотношением 0,01-0,5 моль добавки на моль активных металлов в катализаторе, сушат катализатор при 120°C в течение 2 ч и осуществляют прокаливание при 450°C.

Известны катализатор, способ регенерации и способ гидроочистки, предложенные в РФ № 2351634, С10G 45/08, В01J 37/02, согласно которым 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/л, при этом катализатор содержит кристаллическую фракцию, выраженную как вес фракции кристаллических соединений металлов группы VI 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/л, необязательно с последующей сушкой при таких условиях, что по меньшей мере 50 мас.% добавки остается в катализаторе. Известный способ гидроочистки заключается в контакте углеводородного сырья с катализатором, регенерированным вышеописанным способом.

Общим недостатком для вышеперечисленных регенерированных катализаторов является их недос-

таточно высокая активность, обусловленная неоптимальным, сложным и неидентифицируемым химическим составом получаемых катализаторов.

Наиболее близким по своей технической сущности и достигаемому эффекту к заявляемому регенерированному катализатору является катализатор, предложенный в РФ № 2484896, В01J 23/94, С10G 45/08, 20.06.2013.

Согласно прототипу регенерированный катализатор содержит молибден и кобальт в форме цитратных комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, а сера содержится в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} в следующих концентрациях, мас. %: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ - 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; SO_4^{2-} - 0,25-2,70; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта могут быть координированы к цитрату молибдена.

Основным недостатком прототипа, так же как и других известных регенерированных катализаторов, является их недостаточно высокая активность в гидроочистке. Низкий уровень активности полученных катализаторов объясняется их неоптимальным химическим составом.

Изобретение решает задачу создания улучшенного регенерированного катализатора гидроочистки, характеризующегося:

1) оптимальным химическим составом катализатора, содержащего кобальт и молибден в форме комплексных соединений, которые далее 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) наличием в составе катализатора носителя на основе оксида алюминия Al_2O_3 , содержащего дополнительные компоненты, выбранные из ряда Fe, Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La в заявляемых концентрациях, как способствующие дальнейшему селективному получению сульфидного активного компонента, так и промотирующие активность катализаторов в целевых реакциях гидроочистки;

4) низким содержанием серы в получаемых нефтепродуктах, достигаемым за счёт использования заявляемых катализаторов, регенерированных заявляемыми способами.

Задача решается регенерированным катализатором гидроочистки углеводородного сырья, который содержит молибден и кобальт в форме смеси комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, серу - в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} , в следующих концентрациях, мас. %: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ - 5,1-18,0; $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ - 7,5-15,0; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ - 4,3-19,0; SO_4^{2-} - 0,5-2,30; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ могут быть координированы к цитрату молибдена $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ и к 6-молибдокобальтату $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$.

Основным отличительным признаком предлагаемого регенерированного катализатора по сравнению с прототипом является то, что катализатор содержит молибден и кобальт в форме смеси комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, серу - в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} , в следующих концентрациях, мас. %: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ - 5,1-18,0; $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ - 7,5-15,0; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ - 4,3-19,0; SO_4^{2-} - 0,5-2,30; носитель - остальное, при этом цитраты кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ могут быть координированы к цитрату молибдена $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ и к 6-молибдокобальтату $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$.

Отличительным признаком предлагаемого регенерированного катализатора является также то, что носитель катализатора представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 , содержащий как минимум один компонент, выбранный из ряда Fe, Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La, при суммарной концентрации добавочных компонентов в носителе 0,1-5,0 мас. %.

Технический результат предлагаемого регенерированного катализатора гидроочистки 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 кобальта и молибдена, а также биметаллического 6-молибдокобальтата $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ в заявляемых концентрациях, селективно превращающихся в наиболее активный компонент катализа, обуславливает оптимальную поверхностную концентрацию активного компонента и оптимальную морфологию частиц;

2) 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;

3) наличие в составе катализатора носителя, содержащего добавочные компоненты в заявляемых концентрациях, обеспечивает дальнейшее получение активного компонента оптимального строения и морфологии;

4) заявляемые текстурные характеристики получаемого катализатора обеспечивают хороший доступ подлежащих превращениям молекул сырья к активному компоненту;

5) проведение гидроочистки дизельного топлива в присутствии катализатора заявляемого химического состава позволяет получать дизельное топливо, содержащее не более 10 ppm серы при невысоких

стартовых температурах процесса, что прогнозирует длительный срок эксплуатации катализатора.

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 углерод; 5,0-15,0 серы; 0,1-2,5 азота; 8,0-16,0 Мо; 2,0-5,5 Со; носитель - остальное. Носитель представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 , дополнительно содержащий как минимум один компонент из ряда Fe, Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La с суммарной концентрацией 0,1-5,0 мас. %.

Дезактивированный катализатор прокалывают на воздухе таким образом, чтобы температура в любой точке слоя катализатора не превышала $650^\circ C$. Для этого используют либо тонкий слой катализатора, минимальная толщина которого равна толщине одной гранулы, а максимальная толщина не превышает 30 мм, либо прокалку проводят в проточной трубчатой печи с непрерывным перемешиванием слоя катализатора.

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, то не происходит графитизации кокса и все отложения полностью выгорают при относительно невысокой температуре.

Процедура окислительной регенерации осуществляется по одному из двух вариантов:

1) навеску катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм таким образом, чтобы толщина слоя катализатора не превышала 30 мм. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом $1500-2500 \text{ ч}^{-1}$ таким образом, чтобы воздух проходил через слой катализатора. Далее осуществляют прокалку по следующей программе: разогрев от комнатной температуры до температуры регенерации, не превышающей $650^\circ C$ в течение 1-2 ч; прокалка при температуре регенерации в течение 0,5-4 ч; охлаждение до комнатной температуры в течение 1-2 ч;

2) навеску катализатора помещают на вход наклонной барабанной печи с электрообогревом, имеющей три зоны нагрева, и начинают подачу воздуха в печь с расходом $1500-2500 \text{ ч}^{-1}$. Температура первой зоны изменяется от комнатной на входе до не более $650^\circ C$ в конце зоны, температура второй зоны равна по всей зоне - не более $650^\circ C$, температура третьей зоны изменяется от температуры второй зоны до комнатной. Длина зон и скорость оборотов барабана печи подобраны таким образом, чтобы катализатор находился в первой зоне в течение 1-2 ч, во второй зоне 0,5-4 ч, в третьей зоне 1-2 ч.

Такие условия прокалики хорошо моделируют условия промышленных ленточных и барабанных 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. %: Со - 2,0-5,5; Мо - 10,0-16,0; S - 0,2-0,8; C - не более 0,2 мас. %.

Далее готовят раствор лимонной кислоты с концентрацией 1,3-2,5 моль/л. Для этого в заданном объеме смеси воды с 10-20 мас. % бутилдигликоля при перемешивании и нагревании растворяют требуемое количество лимонной кислоты.

Далее навеску прокаленного катализатора пропитывают полученным раствором. Пропитку проводят по влагеёмкости, далее производят перемешивание влажного катализатора в колбе ротационного испарителя без подачи воздуха при температуре $60-90^\circ C$ в течение 20-60 мин при условиях, исключаящих полное испарение воды из катализатора.

Далее катализатор сушат на воздухе при температуре $100-220^\circ C$ в течение 2-6 ч.

Наличие в составе катализатора комплексов Со, Мо и поверхностных сульфатов подтверждают совокупностью следующих методов исследования: массовый элементный анализ Со, Мо, С, Н, S; ИК-; РФЭ- и EXAFS-спектроскопия.

Во всех случаях массовое содержание элементов соответствует концентрации в готовом катализаторе Со($C_6H_6O_7$) - 5,1-18,0; $H_4[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}]$ - 7,5-15,0; $H_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ - 4,3-19,0; SO_4^{2-} - 0,5-2,30; носитель - остальное.

В ИК-спектрах изученных катализаторов присутствуют полосы, соответствующие Со($C_6H_6O_7$), $H_4[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}]$ и $H_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ (табл. 1).

Характеристические полосы комплексов в составе катализаторов

Комплексное соединение	Полосы поглощения, см ⁻¹
Co(C ₆ H ₆ O ₇)	3450, 1615, 1577, 1429, 1380, 1290, 1265, 1160, 1080, 1060, 950, 910, 845
H ₄ [Mo ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ O ₁₁]	1720, 1660, 1620, 1595, 1560, 1430, 1410; 950, 920, 900, 890, 870, 850, 820, 800, 740, 730, 690, 650, 620
H ₃ [Co(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈]	1625, 1092, 952, 902, 647, 583, 446, 388, 324, 286

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; C.I. Cabello et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 186 (2002) 89-100.

В спектрах РФЭС присутствуют пики, соответствующие Co(C₆H₆O₇) - Co2p_{3/2}=782,0 эВ; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - Mo3d_{5/2}=232,4 эВ; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - Mo3d_{5/2}=232,6 эВ и Co2p_{3/2}=781,6 эВ с сателлитом Co³⁺ с энергией связи 791,4 эВ; SO₄²⁻ - S2p=169,3 эВ. Отнесения сделаны в соответствии с В.И. Нефёдов, Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М. Химия. 1984, 256 с. Интенсивность пиков на спектрах РФЭС позволят определить концентрацию каждого компонента в катализаторе.

Для регенерированных катализаторов на кривых радиального распределения атомов, полученных путём Фурье-преобразования EXAFS-спектров, зарегистрированы расстояния, соответствующие Co(C₆H₆O₇) - Co-O=2,02 Å; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - Mo-O=1,75 и 1,95 Å; Mo-Mo=3,40 и 3,69 Å; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - Mo-O=1,71; 1,95 и 2,30 Å; Mo-Mo=3,32 Å; Mo-Co=3,69 Å.

В результате проведения регенерации по вышеописанной методике получают катализаторы, имеющие заявляемые текстурные характеристики и содержащие комплексные соединения Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] и поверхностные сульфаты SO₄²⁻, а также носитель в заявляемых интервалах концентраций.

Далее проводят гидроочистку дизельного топлива при объемной скорости подачи сырья в интервале 1-2,5 ч⁻¹, соотношении водород/сырье - 300-600 нм³ H₂/м³ сырья, температуре 340-390°C, давлении водорода - 3-9 МПа.

В качестве сырья используют дизельное топливо, имеющее диапазон кипения - 201-375°C; содержание серы - 0,355 мас.%; плотность - 0,861 г/см³; либо дизельное топливо, имеющее диапазон кипения - 180-365°C; содержание серы - 1,0 мас.%; плотность - 0,85 г/см³.

Для тестирования в гидроочистке катализаторы используют в виде экструдатов с сечением в форме трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,3-1,6 мм и средней длиной гранул 3-6 мм.

Предварительное сульфидирование катализаторов проводят непосредственно в реакторе гидроочистки прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 1,5 мас.% сульфидирующего агента - диметилдисульфида (ДМДС), при объемной скорости подачи сульфидирующей смеси 2 ч⁻¹ и соотношении водород/сырье=300. Сульфидирование включает несколько этапов

сушка катализатора в реакторе гидроочистки в токе водорода при 140°C в течение 2 ч;
смачивание катализатора прямогонной дизельной фракцией в течение 2 ч;
подача сульфидирующей смеси и увеличение температуры до 240°C со скоростью подъёма температуры 25°C/ч;

сульфидирование при температуре 240°C в течение 8 ч (низкотемпературная стадия);
увеличение температуры реактора до 340°C со скоростью подъёма температуры 25°C/ч;
сульфидирование при температуре 340°C в течение 8 ч (высокотемпературная стадия).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами и таблицей.

Пример 1. Согласно известному решению.

Регенерируют катализатор, который использовался в течение 24 месяцев в процессе гидроочистки дизельного топлива. Деактивированный катализатор содержит, мас.%. С - 11,1; S - 5,6; Co - 1,72; Mo - 7,0; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 111 м²/г, средний диаметр пор 13 нм и объём пор 0,18 см³/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 дезактивированного катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм и общей площадью 60000 мм². Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,25 м³/ч. Катализатор прокачивают 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. %: CoO - 2,5; MoO₃ - 12,0; SO₄²⁻ - 0,3; C - 0,2; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 150 м²/г, средний диаметр пор 15 нм и объём пор 0,3 см³/г.

Готовят раствор лимонной кислоты в воде, имеющий концентрацию 2,5 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации пропитывают по влагоёмкости 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 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Co(C₆H₆O₇) - 7,30; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 17,30; SO₄²⁻ - 0,25; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 150 м²/г, средний диаметр пор 15 нм и объём пор 0,3 см³/г.

В ИК-спектрах катализатора содержатся все характеристические полосы, типичные для Co(C₆H₆O₇) и H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], приведённые в табл. 1. Значения энергий связи, определённые из спектров РФЭС, а также межатомные расстояния, определённые методом EXAFS-спектроскопии, подтверждают наличие в катализаторе Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] и SO₄²⁻ в указанных выше концентрациях.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке регенерированного катализатора и свежего катализатора, отобранного из той же партии, перед проведением процесса гидроочистки и регенерации. Свежий катализатор содержит кобальт и молибден в пересчёте на оксиды, мас. %: CoO - 2,5; MoO₃ - 12,0; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 153 м²/г, средний диаметр пор 15 нм и объём пор 0,31 см³/г.

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при объемной скорости подачи сырья - 2,5 ч⁻¹, соотношении водород/сырьё - 600, температуре 370°C, давлении водорода - 3,8 МПа. В качестве сырья используют прямгонное дизельное топливо, имеющее диапазон кипения 201-375°C, содержание серы 0,355 мас. %, плотность 0,861 г/см³. Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном и свежем катализаторах приведены в табл. 2.

Примеры 2-6 иллюстрируют предлагаемое техническое решение.

Пример 2. Регенерируют тот же катализатор, что и в примере 1.

Проводят окислительную регенерацию, для чего навеску катализатора помещают на вход наклонной проточной барабанной печи с электрообогревом, имеющей три зоны нагрева и обеспечивающей непрерывное перемешивание слоя катализатора, начинают подачу воздуха в печь прямотоком с расходом 2500 ч⁻¹. Температура первой зоны изменяется от комнатной на входе до 650°C в конце зоны, температура второй зоны равна по всей зоне - 650°C, температура третьей зоны изменяется от 650°C до комнатной. Длина зон и скорость оборотов барабана печи подобраны таким образом, что катализатор находится в первой зоне в течение 2 ч, во второй зоне 0,5 ч, в третьей зоне 1 ч. Катализатор выгружают из печи и помещают в герметично закрытую тару.

Готовят раствор 10 мас. % бутилдигликоля в воде. Далее, в полученном растворе растворяют навеску лимонной кислоты с получением раствора, имеющего концентрацию по лимонной кислоте 2,0 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации в колбе, исключая испарение воды, пропитывают 8 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды и бутилдигликоля, колбу закрепляют на роторном устройстве и помещают в баню, нагретую до 90°C, при постоянном вращении, обеспечивающем перемешивание катализатора, выдерживают 60 мин. Далее катализатор переносят в чашку Петри, которую помещают в сушильный шкаф, нагретый до 120°C, и сушат при этой температуре 6 ч. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Co(C₆H₆O₇) - 5,6; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 10,5; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - 4,3; SO₄²⁻ - 2,30; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 150 м²/г, средний диаметр пор 15 нм и объём пор 0,3 см³/г. Носитель катализатора содержит добавки в суммарном количестве 5,0 мас. % - 4,0% Si и 1,0% P.

В ИК-спектрах катализатора содержатся все характеристические полосы, типичные для Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈], приведённые в табл. 1. Значения энергий связи и интенсивности пиков, определённые из спектров РФЭС, а также межатомные расстояния, определённые методом EXAFS-спектроскопии подтверждают наличие в катализаторе Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] и SO₄²⁻ в указанных выше концентрациях.

Гидроочистку дизельного топлива проводят аналогично примеру 1.

Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном катализаторе приведены в табл. 2.

Пример 3. Регенерируют тот же катализатор, что и в примерах 1 и 2.

Проводят окислительную регенерацию, для чего 300 см³ дезактивированного катализатора поме-

щают на сетчатый поддон из нержавеющей стали, имеющий длину и ширину по 100 мм. Высота слоя катализатора при этом составляет 30 мм. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,15 м³/ч. Катализатор прокалывают по следующей программе: разогрев от комнатной температуры до 650°C в течение 2 ч, прокалка при 650°C в течение 2 ч, охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч. Катализатор выгружают из печи и помещают в герметично закрытую тару.

Готовят раствор 20 мас.% бутилдигликоля в воде. Далее в полученном растворе растворяют навеску лимонной кислоты с получением раствора, имеющего концентрацию по лимонной кислоте 1,9 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации в колбе, исключая испарение воды, пропитывают 8 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды и бутилдигликоля, колбу закрепляют на роторном устройстве и помещают в баню, нагретую до 60°C, при постоянном вращении, обеспечивающем перемешивание катализатора, выдерживают 20 мин. Далее катализатор переносят в чашку Петри, которую помещают в сушильный шкаф, нагретый до 100°C, и сушат при этой температуре 2 ч. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас.%.: Co(C₆H₆O₇) - 5,1; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 7,5; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - 7,1; SO₄²⁻ - 1,50; носитель – остальное, и имеет удельную поверхность 150 м²/г, средний диаметр пор 15 нм и объём пор 0,3 см³/г. Носитель катализатора содержит добавки в суммарном количестве 5,0 мас.% - 4,0% Si и 1,0% P.

В ИК-спектрах катализатора содержатся все характеристические полосы, типичные для Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈], приведённые в табл. 1. Значения энергий связи и интенсивности пиков, определённые из спектров РФЭС, а также межатомные расстояния, определённые методом EXAFS-спектроскопии, подтверждают наличие в катализаторе Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] и SO₄²⁻ в указанных выше концентрациях.

Гидроочистку дизельного топлива проводят аналогично примеру 1. Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном катализаторе приведены в табл. 2.

Пример 4.

Регенерируют катализатор, который использовался в процессе гидроочистки дизельного топлива. Дезактивированный катализатор содержит, мас.%.: C - 8,0; S - 8,4; Co - 2,7; Mo - 9,4; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 170 м²/г, средний диаметр пор 8,5 нм и объём пор 0,39 см³/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 2,4 мас.% - 2,0% La, 0,2% Mg и 0,2% F.

Проводят окислительную регенерацию, для чего навеску катализатора помещают на вход наклонной проточной барабанной печи с электрообогревом, имеющей три зоны нагрева и обеспечивающей непрерывное перемешивание слоя катализатора, начинают подачу воздуха в печь прямогоком с расходом 1500 ч⁻¹. Температура первой зоны изменяется от комнатной на входе до 550°C в конце зоны, температура второй зоны равна по всей зоне 550°C, температура третьей зоны изменяется от 550°C до комнатной. Длина зон и скорость оборотов барабана печи подобраны таким образом, что катализатор находится в каждой зоне в течение 2 ч. Катализатор выгружают из печи и помещают в герметично закрытую тару.

Готовят раствор 20 мас.% бутилдигликоля в воде. Далее в полученном растворе растворяют навеску лимонной кислоты с получением раствора, имеющего концентрацию по лимонной кислоте 2,5 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации в колбе, исключая испарение воды, пропитывают 11 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды и бутилдигликоля, колбу закрепляют на роторном устройстве и помещают в баню, нагретую до 80°C, при постоянном вращении, обеспечивающем перемешивание катализатора, выдерживают 40 мин. Далее катализатор переносят в чашку Петри, которую помещают в сушильный шкаф, нагретый до 220°C, и сушат при этой температуре 2 ч. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас.%.: Co(C₆H₆O₇) - 10,17; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 7,85; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - 14,3; SO₄²⁻ - 0,5; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 240 м²/г, средний диаметр пор 9,9 нм и объём пор 0,55 см³/г. Носитель катализатора содержит добавки в суммарном количестве 2,4 мас.% - 2,0% La, 0,2% Mg и 0,2% F.

В ИК-спектрах катализатора содержатся все характеристические полосы, типичные для Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈], приведённые в табл. 1. Значения энергий связи и интенсивности пиков, определённые из спектров РФЭС, а также межатомные расстояния, определённые методом EXAFS-спектроскопии, подтверждают наличие в катализаторе Co(C₆H₆O₇), H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁], H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] и SO₄²⁻ в указанных выше концентрациях.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке свежего катализатора, отобранного из той же партии, перед проведением процесса гидроочистки и регенерации. Свежий катализатор, использованный для сопоставления каталитических свойств, содержит кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас.%.: CoO - 4,1; MoO₃ - 16,8; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 240 м²/г, средний диаметр пор 10 нм и объём пор 0,54 см³/г.

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при объемной скорости подачи сырья - 1 ч⁻¹, соотношении водород/сырье - 300, температуре 340°C, давлении водорода - 3,0 МПа. В качестве сырья используют прямоегонное дизельное топливо, имеющее диапазон кипения 201-375°C, содержание серы

0,355 % мас., плотность 0,861 г/см³.

Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном катализаторе приведены в табл. 2. Пример 5. Регенерируют тот же катализатор, что и в примере 4.

Проводят окислительную регенерацию, для чего 100 см³ дезактивированного катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали, имеющий длину и ширину по 100 мм. Высота слоя катализатора при этом составляет 10 мм. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,2 м³/ч. Катализатор прокаливают по следующей программе: разогрев от комнатной температуры до 500°C в течение 2 ч, прокалка при 500°C в течение 2 ч, охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч. Катализатор выгружают из печи и помещают в герметично закрытую тару.

Готовят раствор 10 мас.% бутилдигликоля в воде. Далее в полученном растворе растворяют навеску лимонной кислоты с получением раствора, имеющего концентрацию по лимонной кислоте 2,1 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации в колбе, исключающей испарение воды, пропитывают 11 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды и бутилдигликоля, колбу закрепляют на роторном устройстве и помещают в баню, нагретую до 90°C, при постоянном вращении, обеспечивающем перемешивание катализатора, выдерживают 60 мин. Далее катализатор переносят в чашку Петри, которую помещают в сушильный шкаф, нагретый до 120°C, и сушат при этой температуре 6 ч. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Co(C₆H₆O₇) - 11,4; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 15,0; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - 9,1; SO₄²⁻ - 0,6; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 240 м²/г, средний диаметр пор 9 нм и объем пор 0,6 см³/г. Носитель катализатора содержит добавки в суммарном количестве 2,4 мас.% - 2,0% La, 0,2% Mg и 0,2% F.

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при объемной скорости подачи сырья - 2,5 ч⁻¹, соотношении водород/сырье - 600 нм³ H₂/м³ сырья, температуре 390°C, давлении водорода - 9,0 МПа. В качестве сырья используют прямогонное дизельное топливо, имеющее диапазон кипения 180-365°C; содержание серы 1,0 мас.%, плотность 0,85 г/см³.

Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном и свежем катализаторах приведены в табл. 2.

Пример 6.

Регенерируют катализатор, который использовался в процессе гидроочистки дизельного топлива. Дезактивированный катализатор содержит, мас. % С - 13,0; S - 13,1; Co - 4,0; Mo - 11,8; носитель - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 240 м²/г, средний диаметр пор 5 нм и объем пор 0,6 см³/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 2,0 мас.% - 1,5% В; 0,2% Fe; 0,1% Ti и 0,1% Zr.

Проводят окислительную регенерацию, для чего 50 см дезактивированного катализатора помещают на сетчатый поддон из нержавеющей стали, имеющий длину и ширину по 100 мм. Высота слоя катализатора при этом составляет 5 мм. Поддон помещают в муфельную печь и подают воздух с расходом 0,2 м³/ч. Катализатор прокаливают по следующей программе: разогрев от комнатной температуры до 550°C в течение 2 ч; прокалка при 550°C в течение 2 ч; охлаждение до комнатной температуры в течение 2 ч. Катализатор выгружают из печи и помещают в герметично закрытую тару.

Готовят раствор 15 мас.% бутилдигликоля в воде. Далее в полученном растворе растворяют навеску лимонной кислоты с получением раствора, имеющего концентрацию по лимонной кислоте 1,3 моль/л. Навеску 20 г катализатора после окислительной регенерации в колбе, исключающей испарение воды, пропитывают 16 мл раствора лимонной кислоты в смеси воды и бутилдигликоля, колбу закрепляют на роторном устройстве и помещают в баню, нагретую до 80°C, при постоянном вращении, обеспечивающем перемешивание катализатора, выдерживают 40 мин. Далее катализатор переносят в чашку Петри, которую помещают в сушильный шкаф, нагретый до 150°C, и сушат при этой температуре 4 ч. Перед определением текстурных характеристик катализатор прогревают на воздухе 2 ч при 500°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Co(C₆H₆O₇) - 18,0; H₄[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁] - 13,1; H₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] - 19,0; SO₄²⁻ - 0,8; носитель - остальное; и имеет удельную поверхность 280 м²/г, средний диаметр пор 6 нм и объем пор 0,8 см³/г. Носитель катализатора содержит модифицирующие добавки в суммарном количестве 2,0 мас.% - 1,5% В; 0,2% Fe; 0,1% Ti и 0,1% Zr.

Для сравнения каталитических свойств проводят тестирование в гидроочистке свежего катализатора, отобранного из той же партии, перед проведением процесса гидроочистки и регенерации. Свежий катализатор, использованный для сопоставления каталитических свойств, содержит кобальт и молибден в пересчете на оксиды, мас. %: CoO - 6,8; MoO₃ - 24,0; носитель - остальное, и имеет удельную поверхность 280 м²/г, средний диаметр пор 6 нм и объем пор 0,8 см³/г.

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят аналогично примеру 5. Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированном и свежем катализаторах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты гидроочистки дизельного топлива на регенерированных и свежих катализаторах

Катализатор	Остаточное содержание серы в дизельном топливе, ppm	Степень обессеривания, %	Восстановление активности, %
Пример 1, регенерированный	39,0	98,90	99,8
Пример 1 свежий	32,0	99,10	---
Пример 2, регенерированный	5,3	99,85	100,7
Пример 3, регенерированный	3,6	99,90	100,8
Пример 4, свежий	24,8	99,30	---
Пример 4, регенерированный	7,1	99,80	100,3
Пример 5, свежий	50	99,50	---
Пример 5, регенерированный	10	99,90	100,4
Пример 6, свежий	70	99,30	---
Пример 6, регенерированный	10	99,90	100,6

Из результатов гидроочистки дизельного топлива, приведённых в табл. 2, следует, что получаемые регенерированные катализаторы обеспечивают степень обессеривания дизельного топлива не менее 99,8%, имеют активность более 100% от активности свежих катализаторов. Соответственно, заявляемые катализаторы пригодны для получения гидроочищенных дизельных топлив, по содержанию серы соответствующих стандарту ЕВРО-5.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Регенерированный катализатор гидроочистки углеводородного сырья, имеющий объем пор 0,3-0,8 мл/г, удельную поверхность 150-280 м²/г, средний диаметр пор 6-15 нм, включающий в свой состав молибден, кобальт, серу и носитель, отличающийся тем, что молибден и кобальт содержатся в катализаторе в форме смеси комплексных соединений $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$, $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, сера содержится в форме сульфат-аниона SO_4^{2-} , в следующих концентрациях, мас. %: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ - 5,1-18,0; $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ - 7,5-15,0; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ - 4,3-19,0; SO_4^{2-} - 0,5-2,30; носитель - остальное.

2. Регенерированный катализатор по п.1, отличающийся тем, что цитраты кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ могут быть координированы к цитрату молибдена $\text{H}_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$ и к 6-молибдокобальтату $\text{H}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$.

3. Регенерированный катализатор по п.1, отличающийся тем, что носитель катализатора представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 , содержащий как минимум один компонент, выбранный из ряда: Fe, Si, P, B, Ti, Zr, F, Mg, La, при суммарной концентрации добавочных компонентов в носителе 0,1-5,0 мас. %.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2