

## РЕГЕНЕРАЦИЯ И РЕАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ (ОБЗОР)

© 2024 г. Д. Д. Уваркина<sup>1,\*</sup>, С. В. Будуква<sup>1</sup>, О. В. Климов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: udd@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20 марта 2024 г.

После доработки 24 апреля 2024 г.

Принята к публикации 4 июня 2024 г.

В обзоре представлены данные, обобщающие основные направления по работе с дезактивированными катализаторами. Рассмотрено современное состояние технологий по регенерации и реактивации катализаторов гидроочистки. Кратко изложены промышленные технологии проведения окислительной регенерации катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Освещены требования, предъявляемые к регенерированным катализаторам для проведения реактивации. Продемонстрированы реакции, протекающие в ходе регенерации и реактивации, а также условия, способствующие необратимой дезактивации.

**Ключевые слова:** регенерация, реактивация, гидроочистка, дизельное топливо

**DOI:** 10.31857/S0028242124010028, **EDN:** OJWAD

Несмотря на развитие химических процессов, относящихся к низкоуглеродной энергетике, нефтепереработка остается ключевой технологией для снабжения энергоресурсами. К крупнотоннажным процессам нефтепереработки относятся процессы каталитического крекинга, риформинга и гидроочистки, среди которых гидроочистка (ГО) является преобладающим процессом [1]. Главную роль в развитии процесса ГО сыграли экологические требования, обусловленные тем, что при сжигании топлив в атмосферу выбрасывается очень большое количество вредных веществ (оксиды серы, азота, углерода). Важность процесса ГО описана во многих публикациях, где рассмотрены актуальность, механизм протекания и пр. [2–5]. В качестве катализаторов используют сульфиды  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , промотированные атомами  $\text{Ni}(\text{Co})$ , нанесенные на носитель – различные пористые оксиды, например,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Современные катализаторы обычно содер-

жат нанесенные металлы в виде высокоактивных и полностью сульфидированных биметаллических соединений, слабо взаимодействующих с носителем. Такой активный компонент часто называют  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ -фазой 2-го типа [6, 7].

Увеличение доли дистиллятов вторичных процессов переработки нефти является движущей силой развития процесса ГО. Стремление нефтепереработчиков увеличить глубину переработки и постоянный рост сложности производств за счет развития преимущественно деструктивных процессов приводят к увеличению количества низкокачественных компонентов – сырья процессов ГО. К таким компонентам относят газойли вторичного происхождения и остаточное сырье, что обуславливает необходимость проведения ГО в более жестких условиях и поиска все более активных каталитических систем. Как следствие, снижается продолжительность рабочего цикла катализаторов, зависящего от условий процесса и характеристики перерабатываемого сырья. В совокупности все это приводит к увеличению отходов, хранящихся на складах дезактивированных катализаторов ГО [2, 8].

Отработанные дезактивированные катализаторы ГО требуют определенных условий хранения и

### Список сокращений и аббревиатур:

ГО – гидроочистка;

ВГО – вакуумный газойль;

ДТ – дизельное топливо;

АК – активный компонент.

утилизации. Данный вопрос создает вызов производствам и науке в связи с высокой скоростью накопления данного типа твердых отходов. По статистике и оценкам разных авторов [2, 9, 10], каждый год в мировой нефтехимической промышленности образуются около 800 тыс. т дезактивированных катализаторов. Порядка 170 тыс. т (по мнению некоторых авторов, более 120 тыс. т) из них – катализаторы ГО.

В связи с этим цель данного обзора – освещение вопроса по технологиям дальнейшего применения и использования дезактивированных катализаторов ГО, реализованным в промышленном масштабе или проводимым на исследовательском уровне. В обзоре в доступной форме наиболее подробно будут рассмотрены технологии регенерации и реактивации катализаторов ГО среднестиллятных фракций.

### ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ КАТАЛИЗАТОРОВ

На основе литературных данных можно выделить следующую упрощенную схему жизненного цикла катализатора, представленную на рис. 1 [2, 3, 11, 12]. Цикл начинается от момента разработки нового катализатора до вопроса его дальнейшего применения после промышленной дезактивации. Данная схема не рассматривает варианты выгрузки катализатора, вызванной другими факторами, например, такими как проблемы при опрессовке, разгерметизации и др.

Дезактивированный катализатор, представляющий собой твердые отходы, часто долгое время хранится на складе. Однако существуют и следующие возможные варианты его дальнейшего применения.

**Регенерация и реактивация.** Данное направление является наиболее экономически выгодным, так как позволяет проводить восстановление активности катализаторов (от 80 до 95%), способствуя их повторному применению в целевом процессе. Реактивацию перспективно проводить в случае, если суммарное отложение загрязняющих примесей и каталитических ядов не превышает 5 мас. % [13]. Процедура заключается в окислительной регенерации катализаторов с последующим восстановлением активности (реактивации) химическими реагентами. Подобный путь значительно сокращает затраты НПЗ на приобретение свежих партий катализаторов.

**Последовательное использование (каскадирование) катализаторов.** Термин «cascading» [13] получил широкое распространение за рубежом и подразумевает дополнительные возможности повторного или последовательного (каскадного) использования отработанных катализаторов в менее или более жестких условиях и процессах ГО. В литературе рассматривается несколько направлений каскадного применения дезактивированных, регенерированных и реактивированных катализаторов в зависимости от их состояния.

Дезактивированные катализаторы можно не подвергать окислительной регенерации, а использовать в качестве одного из слоев катализаторов защитного слоя или же в ГО бензиновых и керосиновых фракций; это своеобразный маршрут с использованием более легких условий эксплуатации.

Некоторые катализаторы подвергаются окислительной регенерации, при которой происходит выжиг коксовых отложений и окисление сульфидных компонентов до оксидных соединений соответств-



Рис. 1. Упрощенная схема «жизненного цикла» катализатора гидроочистки.

ющих металлов. После окислительной регенерации катализаторы подвергают выщелачиванию для удаления накопленных тяжелых металлов (V, Ni, Fe), после чего их могут далее повторно использовать как в целевом процессе ГО с более коротким циклом пробега, так и в менее энергоемких гидрогенизационных процессах, например гидроочистке бензин–керосиновой фракции. Такие катализаторы применяют также в роли защитных слоев, например для поглощения ванадия, никеля и кремния, разложения сероводорода [14] или снижения перепада давления в реакторе ГО [15]. Каскадирование катализаторов позволяет снизить расходы НПЗ, но по экономическим показателям уступает повторному применению катализаторов после реактивации.

**Утилизация.** Большинство катализаторов ГО содержат в своем составе Co, Ni или Mo, нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данные элементы и их соединения весьма важны в качестве сырьевых ресурсов. Вследствие этого большинство стран, уделяющих большое внимание всестороннему использованию вторичных ресурсов, разрабатывают процессы для их извлечения. Стоит отметить, что стоимость хранения катализаторов растет с течением времени, поэтому вариант с извлечением (утилизацией) становится актуальным [16]. Алюмооксидный носитель, оставшийся после извлечения, может быть в дальнейшем использован в качестве сырья при

производстве сорбентов или строительных материалов. По такому пути перерабатывают катализаторы ГО и гидродеметаллизации тяжелых вакуумных остатков, которые необратимо дезактивируются в результате значительных отложений ванадия, никеля и железа [17–19]. Основные технологии извлечения металлов и их применимость с анализом литературы описаны в обзорах [16, 20].

Наиболее выгодным с экономической и экологической точек зрения считается проведение регенерации и реактивации дезактивированных катализаторов. Данное направление, а также особенности изменения катализаторов и механизм протекающих реакций будут рассмотрены в последующих разделах.

### РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Наиболее частая причина остановки установок ГО – снижение активности катализатора из-за коксовых отложений на поверхности. Данная дезактивация считается обратимой [21]. Удаление коксовых отложений и восстановление активности катализатора возможны при использовании различных технологий, представленных в табл. 1.

Регенерация катализаторов за счет газовых смесей при воздействии температуры нашла наиболее

**Таблица 1.** Способы регенерации катализаторов гидроочистки

Название технологии	Методика воздействия	Источник
Регенерация газовыми смесями	Воздействие газом или газовой смесью при нагревании. Используется в промышленных методах регенерации; имеют место запатентованные технологии. Есть промышленные реализации для многих процессов. Различаются по методу воздействия на коксовые отложения	[22] [23] [24]
Экстракция	Применение различных органических соединений для экстракции коксовых отложений. Может быть проведена в конце цикла при замене сырья на раствор сольвента. Единственная важная проблема – эффективное и максимальное удаление экстрагента. В качестве экстрагентов широкое применение нашли гептан, толуол, тетрагидрофуран, пиридин, метанол, дихлорметан	[25] [26]
Экстракция сверхкритическими флюидными средами	Методика основана на свойствах сверхкритических флюидных сред: низкие значения вязкости и поверхностного натяжения и высокой диффузионной активности по сравнению с нормальными условиями. Проводится с использованием таких соединений, как CO <sub>2</sub> , NO, SO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> + пиридин и просто пиридин. Многие авторы считают перспективным использование данного метода по сравнению с другими за счет условий проведения и возможности увеличения количества межрегенерационных циклов	[27] [28]
Обработка плазмой	Удаление коксовых отложений и регенерация катализаторов с применением низкотемпературной плазмы	[29]

**Таблица 2.** Газы и газовые смеси для регенерации катализаторов

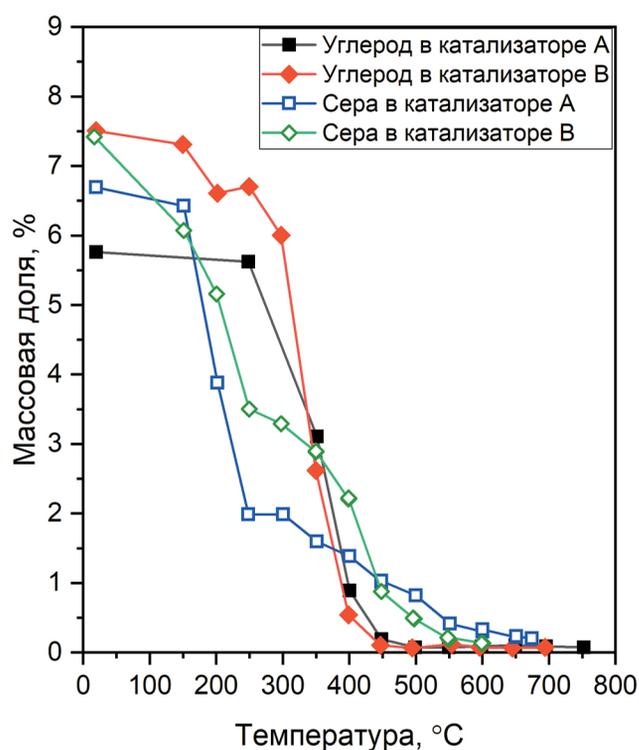
Наименование	Направление воздействия	Источник
CO <sub>2</sub>	Газификация	[30]
H <sub>2</sub> O	Газификация	[30]
Кислородсодержащий газ и воздух	Окисление	[31]
Озон	Окисление	[32]
Водород	Гидрирование	[33]
N <sub>2</sub> O	Окисление	[34]

широкое описание в литературе. В обзорной статье [24] регенерация катализаторов представлена в обобщенной схеме, включающей три основных направления воздействия на коксовые отложения и их удаление: окисление, гидрирование, газификация.

Как видно из представленных направлений, регенерация может быть проведена за счет разных газовых смесей с получением разнообразных продуктов удаления кокса. Ниже представлены некоторые основные газовые смеси для проведения регенерации (табл. 2).

Наиболее активно используется направление по окислению коксовых отложений за счет использования кислородсодержащих смесей и воздуха для проведения регенерации. Многие авторы выполняли различные исследования в этом направлении. Одно из них представлено на рис. 2. По имеющимся зависимостям можно увидеть, что при увеличении температуры происходит снижение не только содержания углерода, наблюдаемое равномерно с увеличением температуры, но и серы, начинающееся с температуры около 200–250°C. Эти изменения свидетельствуют об удалении коксовых отложений и окислении сульфидной фазы и индивидуальных сульфидов Co, Ni и Mo. Наиболее активное удаление углерода заканчивается на температуре в 450°C, но полное удаление углеродных следов происходит при более высоких температурах, которые могут привести к необратимому фазовому изменению носителя.

Существуют два основных варианта реализации окислительной регенерации, отличающихся по аппаратному оформлению: регенерация в каталитическом реакторе (*in situ*) и регенерация вне реактора, на специализированных установках (*ex situ*) [2, 22, 35]. Практическая применимость данных технологий регенерации катализаторов для ряда



**Рис. 2.** Удаление углерода и серы с поверхности CoMo(A)- и NiMo(B)-катализаторов гидроочистки дизельного топлива в зависимости от температуры регенерации [22].

гидропроцессов рассмотрена в табл. 3. Как следует из данных табл. 3, при проведении окислительной регенерации катализатора преимущественно удаляют коксовые отложения; при этом происходит также редисперсия активного компонента, способствующая, при правильно подобранных условиях, повышению его активности. Технологии удаления каталитических ядов отсутствуют в связи с необратимой адсорбцией большинства из них на поверхности катализаторов.

**Таблица 3.** Практические применения технологий регенерации для восстановления активности катализаторов [2]

Процесс	Восстановление активности при регенерации			Преимущественная практика регенерации
	удаление кокса	редисперсия	удаление каталитических ядов	
Гидроочистка бензиновых фракций	+	+	–	<i>In situ</i>
Гидроочистка БКК	+	+	–	<i>In/ex situ</i>
Гидроочистка средних дистиллятов	+	+	–	<i>Ex situ</i>
Гидроочистка остатков	+	+	–	Преимущественно не регенерируются <sup>1</sup>
Гидрокрекинг ВГО	+	+	+/-	<i>Ex situ</i>
Каталитический риформинг бензинов	+	–	–	<i>In situ</i>

<sup>1</sup> Катализаторы гидроочистки остатков преимущественно не регенерируются, за исключением особых случаев: последний реактор в каскаде или слой катализатора, содержащие минимальное количество металлов.

В литературе отмечается сложность проведения процесса регенерации в связи с наличием больших количеств адсорбированных каталитических ядов: V, Ni, Si и As [2].

Далее подробнее будут рассмотрены промышленные технологии проведения регенерации для катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, т.к. данная группа катализаторов подвергается регенерации наиболее часто, по сравнению со многими другими.

#### ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

##### Регенерация в каталитическом реакторе.

Регенерация катализаторов *in situ* – технология, реализуемая непосредственно в каталитическом реакторе ГО без выгрузки катализатора. Данный метод регенерации для катализаторов ГО среднедистиллятных фракций широко применялся за рубежом до середины 1980-х гг. и до конца 2000-х гг. в Российской Федерации. В литературе он встречается и в более поздних публикациях [36]. Процесс включает следующие основные стадии:

- промывка слоя катализатора легким углеводородным сырьем – бензиновой или керосиновой фракцией для удаления перерабатываемого сырья;
- продувка реактора инертным газом (азотом) до концентрации водорода в отходящем газе не более 0.2 об. %;

- замена азота на водяной пар и продувка реактора при температуре 300–350°C для удаления адсорбированных углеводородов;

- подача кислородсодержащего газа, содержащего не более 1.0 об. % кислорода;

- выжиг кокса при циркуляции инертного газа, содержащего различное количество кислорода (0.5 об. % кислорода в начальный период регенерации с последующим возрастанием его концентрации до 5.0 об. %), при плавном подъеме температуры газа от 300 до 550°C;

- продолжение регенерации до уравнивания концентрации кислорода на входе и выходе из реактора;

- понижение температуры до 250–300°C при параллельной замене газа регенерации на водяной пар для удаления кислорода;

- продувка реактора инертным газом с постепенной его заменой на водородсодержащий газ;

- сульфидирование катализатора перед началом гидроочистки.

На типовых установках отечественных НПЗ для ГО дизельных топлив, таких как ЛК-6у, Л-24-9 или ЛЧ-24-2000, используются реакторы ГО с объемом загрузки катализатора основного слоя от 30 до 60 м<sup>3</sup>; при этом высота слоя катализатора лежит в интервале 4–8 м. Конструкция реакторов обеспечивает подачу газа при регенерации *in situ* через верх-

ную часть реактора или, при наличии пологного разделения слоев катализатора, через зону ввенча.

Большая высота слоя катализатора в реакторе, различия в строении, составе и реакционной способности углеродистых отложений, реакции окисления коксовых отложений и сульфидов, изменения концентрации кислорода и продуктов окисления в разных точках реактора и по слою приводят к тому, что даже при равномерной подаче в реактор регенерирующего газа, содержащего заданное количество кислорода и имеющего определенную температуру, в реакторе возможно образование зон с более высокой температурой, а также зон, обедненных кислородом. Данные особенности процесса пагубно влияют на текстурные характеристики регенерируемого катализатора и способствуют графитизации коксовых отложений.

Так, в литературе описывается, что на начальном этапе регенерации при температуре входящего в реактор газа около 300°C и содержании в нем 1 об. % кислорода происходит экзотермическое окисление сульфидов металлов и наиболее реакционноспособного кокса. При этом в зоне окисления образуется область, температура в которой около 600°C, а газовая фаза практически не содержит кислорода [21, 37]. В этих условиях происходит графитизация углеродистых отложений, сопровождающаяся выделением в газовую фазу водорода и легких углеводородов. Образовавшийся графитизированный кокс более стабилен к окислению, поэтому для его удаления из катализатора требуется более высокая температура, чем для исходной формы кокса [38]. Такие зоны в виде температурного фронта перемещаются по слою катализатора в направлении, совпадающем с направлением движения газового потока.

Отдельная проблема – возможность образования при регенерации *in situ* горячих зон с температурой около 700°C. При такой температуре происходит не только спекание катализатора, но и образование стабильных шпинелей Co и Ni, а также сублимация оксида Mo, который уносится потоком газа с поверхности катализатора и отлагается в относительно холодных участках реактора или на выходных трубопроводах. Как видно из данных рис. 3, при температуре регенерации выше 600°C происходит резкое снижение концентрации Mo на поверхности [39].

Для минимизации перепада температур начальный этап регенерации проводят при минимально возможной температуре входящего в реактор газа и минимальном содержании кислорода в нем (300°C,

около 0.5 об. % O<sub>2</sub>). Используют такую скорость потока газа, чтобы максимальная температура в температурном фронте не превышала 500°C. После плавно или ступенчато повышают температуру и концентрацию кислорода. В некоторых случаях на последнем этапе в качестве газа регенерации используют воздух.

Суммируя описанное выше, в качестве основных недостатков и проблем, возникающих при проведении регенерации *in situ*, можно выделить следующие:

- сложность контроля температуры. Здесь необходимо отметить часто возникающий температурный градиент по слою катализатора, достигающий 50–60°C, и образование зон локальных перегревов, в которых температура может превышать 700°C. Причина часто заключается в большом объеме слоя катализатора и плохом распределении газового потока [40, 41];

- изменение характеристик катализатора. Вследствие сложности контроля температуры возможны: фазовый переход оксида алюминия, входящего в состав носителя; образование шпинелей Ni и Co с носителем; сублимация оксида молибдена, унесенного с поверхности катализатора и отлагающегося в более холодных участках реактора [42];

- длительность процесса регенерации. Для минимизации локальных зон перегрева в слое и воз-

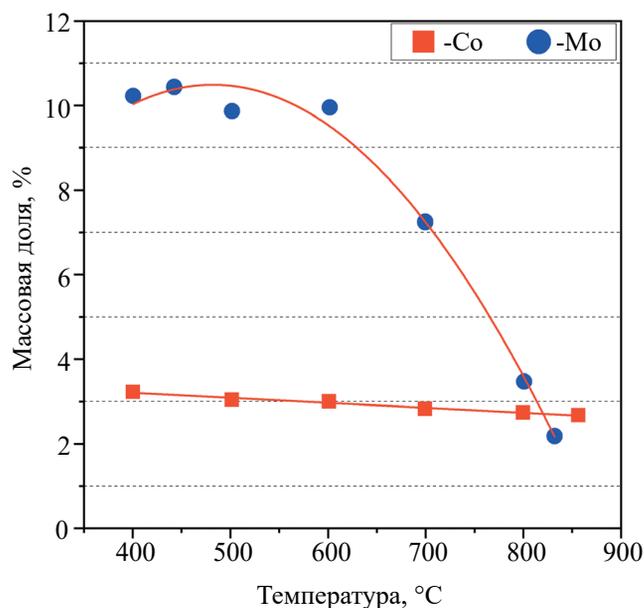


Рис. 3. Зависимость содержания активных металлов в катализаторе от температуры регенерации [39].

возможности исключения неконтролируемого выжига кокса при регенерации используют газовую смесь с низким содержанием кислорода (0.5–5.0 об. % O<sub>2</sub>). Все это приводит к тому, что регенерация может продолжаться от пары недель и до месяца; это сопровождается простым установкой и ведет к экономическим издержкам, что неприемлемо для НПЗ;

- неоднородность и различный химический состав коксовых отложений;

- необратимая потеря активности современных катализаторов более чем на 20% за одну регенерацию *in situ*.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что активность регенерированного *in situ* катализатора будет уступать первоначальному уровню. Для относительно малоактивных катализаторов предыдущих поколений (приготовленных методами соэкструзии и соосаждения) удастся восстановить до 90–95% первоначальной активности. Однако для современных нанесенных и высокоактивных катализаторов активность восстанавливается только на 60–70%.

#### Окислительная регенерация вне реактора.

Сравнение тенденции по использованию вне реакторной окислительной регенерации (*ex situ*) по отношению к регенерации *in situ* можно наблюдать на рис. 4 [43]. Частота использования *ex situ* возрастает с каждым годом.

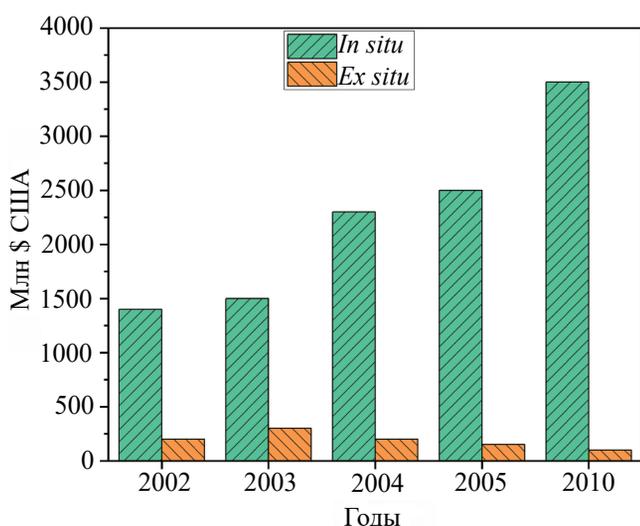


Рис. 4. Сравнительная мировая тенденция вне реакторной (*ex situ*) и реакторной (*in situ*) окислительной регенерации дезактивированных катализаторов гидроочистки [43].

В плане аппаратного исполнения в промышленности используют три основные технологии: регенерация во вращающейся барабанной печи (технология EURECAT); регенерация на движущейся металлической перфорированной ленте (технология Belt Regeneration Process и Commercial Regeneration Process of RASA); регенерация в псевдокипящем слое (технология TRICAT).

Большинство компаний, проводящие регенерации, используют лицензии по вышеуказанным технологиям. Среди предлагаемых услуг можно встретить проведение оценки целесообразности проведения регенерации на основе небольшой партии образца дезактивированного катализатора.

Во всех случаях перед выгрузкой катализатора из реактора и его подачей на регенерацию осуществляется его отдувка от нефтепродуктов, а также пассивация водяным паром или инертным газом во избежание самопроизвольного возгорания пиррофорных соединений никеля или кобальта.

*Eurecat Process.* Технология непрерывной регенерации в барабанной вращающейся печи разработана фирмой Eurecat – European Reprocessing Catalysts [44, 45]. Улучшенная схема данной регенерации применяется на заводах Al Bilad Catalyst Company. Принципиальная схема представлена на рис. 5 [2].

Катализатор движется по наклонному поду печи, в которой имеются ребра и кольца, формирующие слой катализатора. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют потоком воздуха над слоем катализатора. В некоторых случаях используют две последовательные печи с различными условиями. В модификации с двумя печами процесс предусматривает в первой печи удаление серы при контакте с нагретыми до 230–260°C продуктами сгорания пропана, а во второй печи – выжиг кокса при 450–490°C в более богатой кислородом газовой смеси.

В системе присутствует фильтр очистки и фракционирование регенерированного катализатора.

*Belt Regeneration Process u Commercial Regeneration Process of RASA.* Технология Belt Regeneration Process разработана фирмой Porocel (в настоящее время Evonik) [39, 46], похожая технология Commercial Regeneration Process of RASA разработана компанией RASA [47]. Обе технологии похожи между собой. Принципиальные схемы процесса представлены на рис. 6. Непрерывную регенерацию проводят в токе воздуха на перфорированной

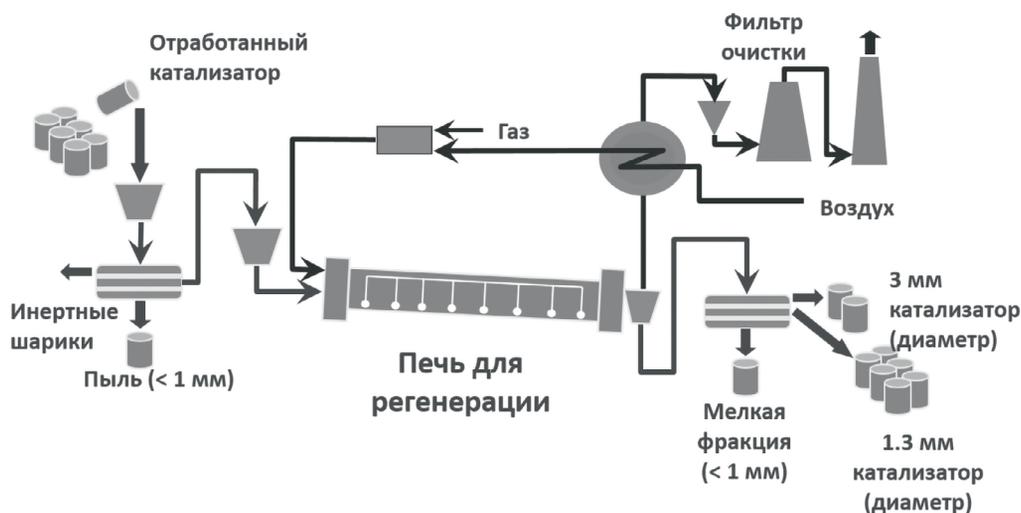


Рис. 5. Схема процесса регенерации EURECAT [2].

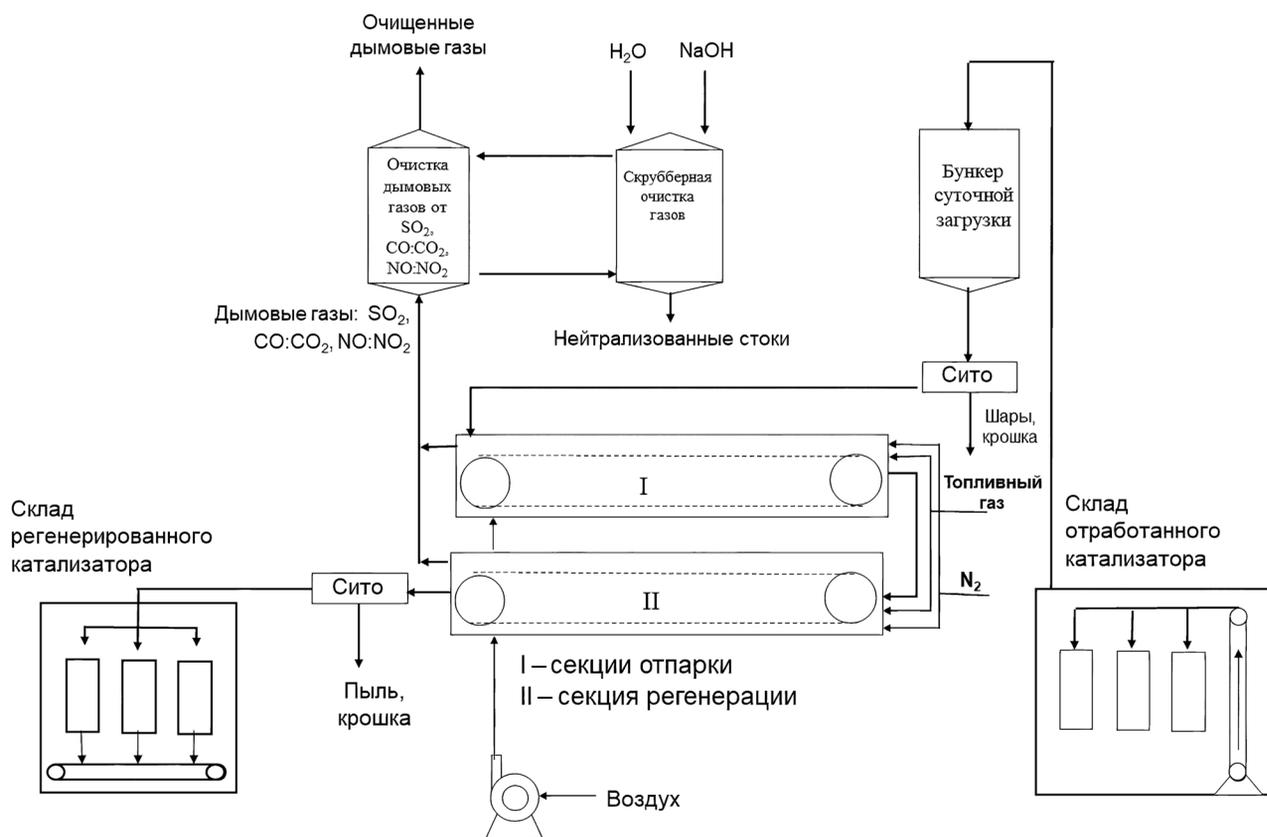


Рис. 6. Схема регенерации катализатора по технологии фирмы Porocel.

металлической ленте в тоннельной печи, разогретой до требуемой температуры и разделенной на несколько температурных зон. Тонкий слой катализатора подают на первую ленту с мелкими отверстиями, которая движется с заданной скоростью. Здесь происходит десорбция углеводородов и частичное

окисление сульфидов металлов. Затем катализатор переносят на вторую ленту, движущуюся с меньшей скоростью, на которой осуществляется процесс полного окисления кокса. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют подачей через слой катализатора холодного воздуха. В системе

также имеется очистка газов и фракционирование регенерированного катализатора.

*TRICAT Regeneration process.* Непрерывная регенерация в реакторе со взвешенным слоем катализатора, разработана фирмой TRICAT (в настоящее время принадлежит EURECAT) [39, 48]. Регенерацию осуществляют в двух последовательно расположенных реакторах, показанных на рис. 7. Катализатор в заданном количестве подается в верхнюю область реактора. Перемешивание слоя катализатора и создание эффекта кипящего слоя обеспечивается подачей нагретого воздуха в нижнюю часть реакторов. Регулирование температуры осуществляется за счет расхода воздуха и количества подаваемого в реактор катализатора. Температура выдерживается в диапазоне 450–510°C.

На территории России имеется несколько компаний, предлагающих свои услуги по проведению окислительной регенерации (табл. 4). Используются

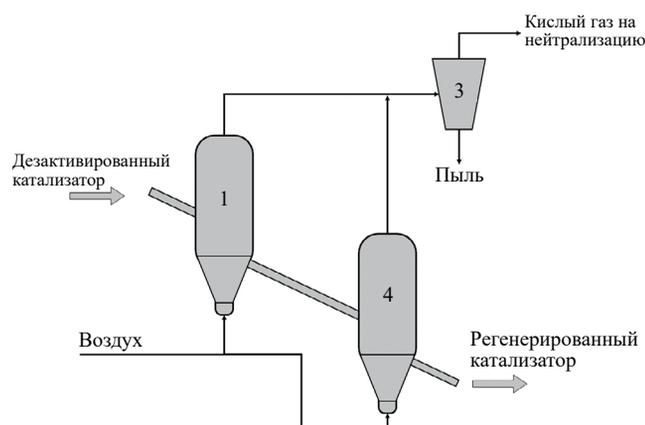


Рис. 7. Схема процесса регенерации TRICAT [39].

мые технологии имеют разное исполнение, но преимущественно похожи на общеизвестные мировые.

Регенерация катализаторов вне реактора имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с *in situ* регенерацией:

- тонкий слой катализатора обеспечивает хороший контакт гранул катализатора с регенерирующим газом и теплоотвод с них; локальные перегревы исключены;
- четкий контроль и возможность регулирования температуры слоя катализатора и скорости подачи окислительного газа;
- минимизация взаимодействия катализатора с продуктами регенерации – оксидами углерода и серы, парами воды;
- возможность использования воздуха для регенерации, снижение температуры и времени выжига кокса;
- сокращение продолжительности регенерации.

Как следствие, степень восстановления активности катализаторов в случае вне реакторной окислительной регенерации выше, чем при реакторной регенерации, и в некоторых случаях может достигать 95%, что подтверждается данными сравнительного испытания на рис. 8 [43].

#### СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

Свойства всех катализаторов, подвергнутых окислительной регенерации, можно разделить на три группы: наличие и свойства примесей, не удаленных при регенерации; текстурные и прочностные характеристики; концентрация и строение соединений активных металлов.

Таблица 4. Коммерческие технологии окислительной регенерации, используемые в Российской Федерации

Аппаратурное исполнение	Завод, компания	Источник
Барabanная вращающаяся печь	ООО Первая регенерирующая компания	[49]
	ПАО АНК Башнефть, филиал Башнефть-Уфанфтехим	[50]
	ООО Компания Катахим	[51]
Мобильная барабанная вращающаяся печь	ООО Реокат	[52]
Ленточная печь (лицензия Porocel)	ООО НЗК	[53]

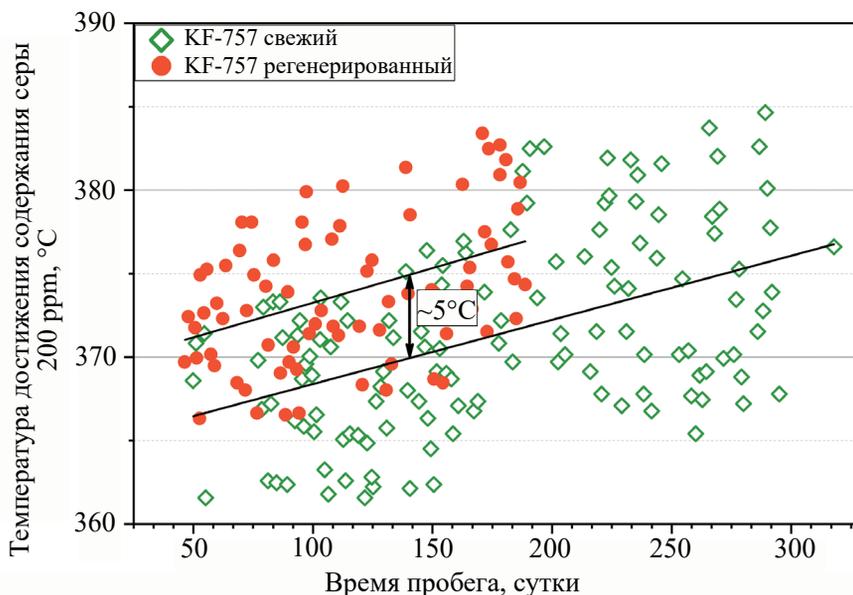


Рис. 8. Активность свежего и регенерированного катализатора марки KF-757 после окислительной регенерации по технологии EURECAT [43].

В научной литературе содержится достаточно информации о различиях в химическом составе свежих и регенерированных катализаторов. В частности, сообщается о наличии в регенерированных катализаторах различных количеств, принесенных сырьем и не удаляемых при нагреве в окислительной атмосфере примесей Fe, V, Ni, Na, Ca, Si и др. [2, 54]. Практически всегда регенерированные катализаторы содержат серу, входящую либо в состав не полностью окисленных сульфидов или сульфатов активных металлов, либо в состав поверхностных сульфатов [55].

Ухудшение текстурных и прочностных характеристик катализаторов в результате регенерации обусловлено изменением свойств носителей: воздействие высоких температур способствует спеканию и изменению фазового состава оксида алюминия, что приводит к уменьшению величины удельной поверхности и общего объема пор катализатора, возможно также некоторое увеличение среднего диаметра последних. Это подтверждается данными, представленными на рис. 9.

Из последнего пункта следует, что под действием высоких температур в окислительной атмосфере происходят превращения сульфидных соединений активных металлов в различные оксидные соединения. В числе последних можно выделить следующие:

- соединения, в которых Co(Ni) и Mo химически связаны с атомами алюминия – поверхностные

шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [56, 57]; молибдаты алюминия  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [58]; гетерополимолибдаты алюминия со структурой Андерсена  $\text{AlMo}_6$  [59];

- биметаллические Co(Ni)-Mo-соединения неоптимальной стехиометрии и строения – молибдаты  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$  [42];

- грубодисперсные монометаллические оксиды (CoO, NiO,  $\text{MoO}_3$ ) [57, 60];

- химически стабильные поверхностные сульфаты  $(\text{Co})\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Mo}_x(\text{SO}_4)_y$  [39].

Сульфидирование этих соединений может приводить к образованию относительно малоактивных сульфидных соединений: кислородсодержащей Co(Ni)-Mo-S-фазы типа 1, полностью сульфидированной Co(Ni)-Mo-S-фазы типа 2, имеющей неоптимальное атомное отношение металлов, а также индивидуальных сульфидов Co(Ni) и Mo [61, 62].

Как правило, количественная оценка всех вышеперечисленных соединений в катализаторах весьма затруднена, и они идентифицируются преимущественно на качественном уровне. Однако практически во всех работах, посвященных изучению регенерированных катализаторов, отмечается наличие в них молибдатов  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$  и шпинелей  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ , сам факт присутствия которых обуславливает дальнейший неоптимальный поверхностный состав сульфидной формы катализаторов и, как следствие, ведет к снижению активности в целевых

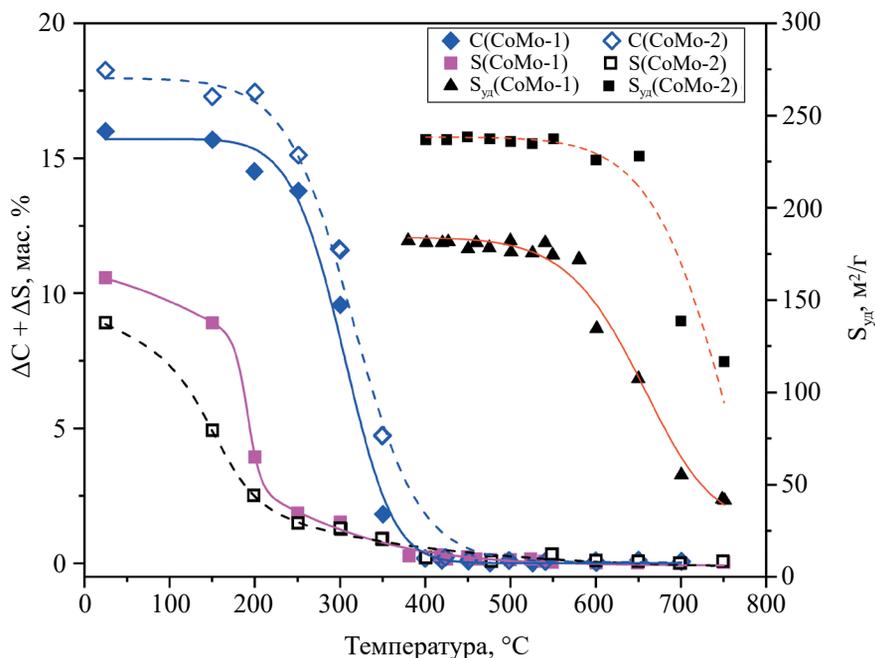


Рис. 9. Зависимость удаления углерода и серы из катализаторов и изменений их удельной поверхности от температуры окислительной регенерации [22].

Таблица 5. Характеристики катализаторов после оптимально проведенной окислительной регенерации

Характеристика	Показатель
<b>Примеси в катализаторе</b>	
Суммарное содержание Fe, V, Ni, As, Na, Ca, Si	Не более 0.5%. Примеси локализованы отдельно от активных металлов
Содержание C и N	Не более 0.5%. C и N входят в состав графитизированных соединений, не контактирующих с активными металлами
Содержание S	0.5–1.0%. Основное количество серы входит в состав поверхностных сульфатов алюминия
<b>Текстура и прочность</b>	
Удельная поверхность	Не менее 95% от свежего катализатора
Объем пор	Не менее 95% от свежего катализатора
Средний диаметр пор	±5% от свежего катализатора
Объемная прочность на раздавливание, прочность на разрезание, истирание	Не менее 95% от свежего катализатора
<b>Концентрация активных металлов</b>	
Концентрация Mo	Не менее 95% от свежего катализатора
Концентрация Co (Ni)	Не менее 95% от свежего катализатора

реакциях ГО по сравнению со свежими катализаторами.

Поскольку в настоящее время условия регенерации *ex situ* хорошо отработаны и воспроизводимы, можно описать основные характеристики катализаторов, которые могут быть достигнуты после ее

проведения без нарушения технологических режимов (табл. 5).

Отдельно стоит отметить, что для большинства катализаторов ГО современных и предыдущих поколений уровень восстановления активности после окислительной регенерации различный. Такое раз-

личие в активности обусловлено разными подходами к их приготовлению. В основе приготовления катализаторов предыдущего поколения лежит введение солей активных металлов в состав катализатора путем их механического смешения с гидроксидом алюминия или пропиткой порошка гидроксида алюминия (бёмит, псевдобёмит) растворами солей металлов с последующей формовкой, сушкой и прокалкой гранул [63]. При таком методе приготовления пористая структура катализатора формируется на стадии высокотемпературной прокалки, а часть введенных в состав катализатора металлов образуют оксидные соединения, связанные как между собой, так и с поверхностью оксида алюминия:  $Al_2(MoO_4)_3$ ,  $Co(Ni)Al_2O_4$ ,  $Co(Ni)MoO_4$ . После сульфидирования в таких катализаторах всегда содержатся поверхностные соединения кобальта и молибдена, в состав которых входят атомы кислорода. Поскольку активный центр ГО представляет собой полностью сульфидированное биметаллическое соединение, не связанное с носителем и не содержащее кислорода [64], то очевидно, что в катализаторах предыдущих поколений значительная часть нанесенных металлов изначально содержится в мало активной в катализе форме –  $Co(Ni)MoS$ -фазе типа 1. Окислительная регенерация таких катализаторов не приводит к получению соединений, заметно отличающихся от свежих по поверхностному составу. Поэтому окислительная регенерация таких катализаторов незначительно сказывается на снижении их активности. Ранее при производстве моторных топлив по стандартам Евро-2 (500 ppm серы) и Евро-3 (350 ppm серы) такого восстановления активности было достаточно для повторного использования катализаторов без подъема стартовой температуры.

Совершенно иная картина характерна для регенерации современных высокоактивных катализаторов ГО, как отечественных, так и зарубежных. Эти катализаторы обладают гораздо более высоким уровнем активности, чем катализаторы предыдущих поколений, и используются для получения моторных топлив по стандарту Евро-5 (10 ppm серы), где степень гидрообессеривания сырья составляет не менее 99.5% [65]. Метод приготовления этих катализаторов основывается на нанесении на сформованный, прокаленный носитель с оптимальной пористой структурой активных металлов из раствора, в виде биметаллических комплексных соединений (БМКС), стабилизированных хелатирующими добавками, и исключает стадию прокалки [59, 66]. Это позволяет избежать химического

взаимодействия активных металлов с носителем, что положительно сказывается на активности, поскольку после стадии пропитки катализаторы сушат при относительно небольших температурах и не используют высокотемпературной прокалки. На стадии сульфидирования нанесенные соединения кобальта и молибдена селективно переходят в форму сульфидного биметаллического соединения –  $Co(Ni)MoS$ -фазы типа 2. Полученные катализаторы имеют поверхностный состав, состоящий только из сульфидированных активных центров реакций ГО. Поскольку процессы сульфидирования и ГО осуществляются при относительно небольших температурах, не превышающих  $400^\circ C$ , то при этом не происходит каких-либо изменений текстурных характеристик катализатора. Однако после окислительной регенерации этих катализаторов происходит снижение их активности вследствие формирования нежелательных трудносульфидируемых соединений активных металлов (преимущественно  $Co(Ni)MoO_4$ ), которые при последующем сульфидировании не образуют высокоактивную  $Co(Ni)MoS$ -фазу типа 2.

Таким образом, применяемые в промышленности методы регенерации катализаторов ГО, полностью основанные на окислительном удалении углеродистых отложений и сопутствующем окислении сульфидного активного компонента, хотя и обеспечивают полное удаление кокса из катализатора при сохранении или незначительном изменении основных текстурных и прочностных характеристик и концентрации активных металлов, приводят к получению катализаторов, имеющих неоптимальный состав поверхностных соединений. В отличие от свежих катализаторов, приготовленных современными методами, исключая стадию прокалки, регенерированные катализаторы имеют сложный и неоднородный поверхностный состав, содержат значительное количество  $Co(Ni)$  и  $Mo$  в форме оксидных соединений, которые при сульфидировании не образуют наиболее активную составляющую катализаторов:  $Co(Ni)MoS$ -фазу типа 2.

## РЕАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Как упоминалось выше, несмотря на качественную проведенную окислительную регенерацию, добиться максимального восстановления активности не получается. В соответствии с действующими стандартами, стартовая температура процесса для регенерированного катализатора на  $15\text{--}20^\circ C$  выше

Таблица 6. Коммерческие технологии реактивации катализаторов гидроочистки

Коммерческая технология реактивации	Лицензиар	Источник
REACT®	Albemarle & Nippon Ketjen	[67, 68]
ReFRESH®	Haldor-Topsoe	[69]
PHOENIX™	Chevron & Grace	[70]
ENCORE Revitalisation	Criterion Catalysts & Shell	[71]
REVIVAL®	AXENS	[72]
Excel	Porocel (Evonik)	[73, 74]
–	Газпромнефть-ОМПЗ & ИК СО РАН	[75]
–	Роснефть (АО ВНИИ НП и ООО НЗК)	[76, 77]

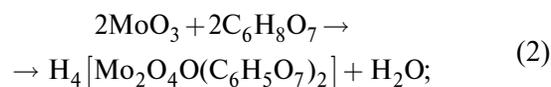
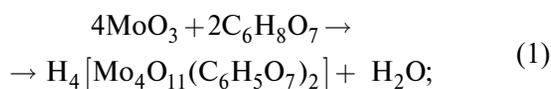
по сравнению со свежим. Это приводит к увеличению энергетических затрат, снижению выхода целевого продукта, а также к сокращению межрегенерационного пробега [2]. Для минимизации данных факторов и увеличения степени восстановления активности после окислительной регенерации применяется дополнительная обработка катализаторов химическими реагентами (реактивация). Ряд производителей катализаторов разработали собственные запатентованные технологии восстановления активности, основанные на активирующей обработке катализаторов после окислительной регенерации (табл. 6).

Данные технологии позволяют восстановить активность катализаторов на 95–98% от активности свежего катализатора, что способствует их повторному использованию в процессе получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы практически без повышения стартовой температуры. Результаты этих работ приводятся преимущественно в виде патентов и рекламных буклетов компаний. Как следует из патентов [78–80], практически во всех описанных случаях катализаторы пропитывают водными растворами различных органических соединений, обладающих хелатирующим эффектом, выдерживают при определенной температуре, сушат и сульфидируют. В роли хелатирующих агентов (ХА) выступают гликоли, многоосновные карбоновые кислоты, углеводы. Помимо патентов, в последнее время появился ряд работ, посвященных использованию органических ХА для восстановления активности СоМо-катализаторов [81–85]. В этих работах показано, что при взаимодействии различных органических комплексообразователей с соединениями Мо и Со могут быть получены комплексные соединения этих металлов, в том числе и содержащие металлы в том же атом-

ном отношении, что и в активном компоненте реакций гидроочистки. В роли ХА использовались лимонная, яблочная, винная, щавелевая, глюконовая, нитрилтриуксусная кислоты, гликоли и их смеси между собой. При этом наиболее предпочтительным ХА является лимонная кислота. Данные о том, что лимонная кислота является эффективным ХА, подтверждаются в работах [83, 86], где на примере реактивации СоМо-катализатора ГО проведено сопоставление различных органических карбоновых кислот (лимонная, яблочная, винная, щавелевая, нитрилтриуксусная кислоты), а также гликолей (пропиленгликоль, этиленгликоль, ди- и три-этиленгликоль) (рис. 10).

Катализаторы, реактивированные раствором, содержащим совместно гликоль и лимонную кислоту, показали более высокую каталитическую активность из-за синергетического эффекта, чем катализаторы, реактивированные растворами, содержащими только гликоли или только органические кислоты [83].

Высокая реактивирующая способность лимонной кислоты обусловлена, по-видимому, способностью взаимодействовать с оксидными соединениями активных металлов и образовывать стабильные цитратные комплексы. Протекающие при этом химические реакции можно представить следующими гипотетическими уравнениями на примере СоМо-катализатора:



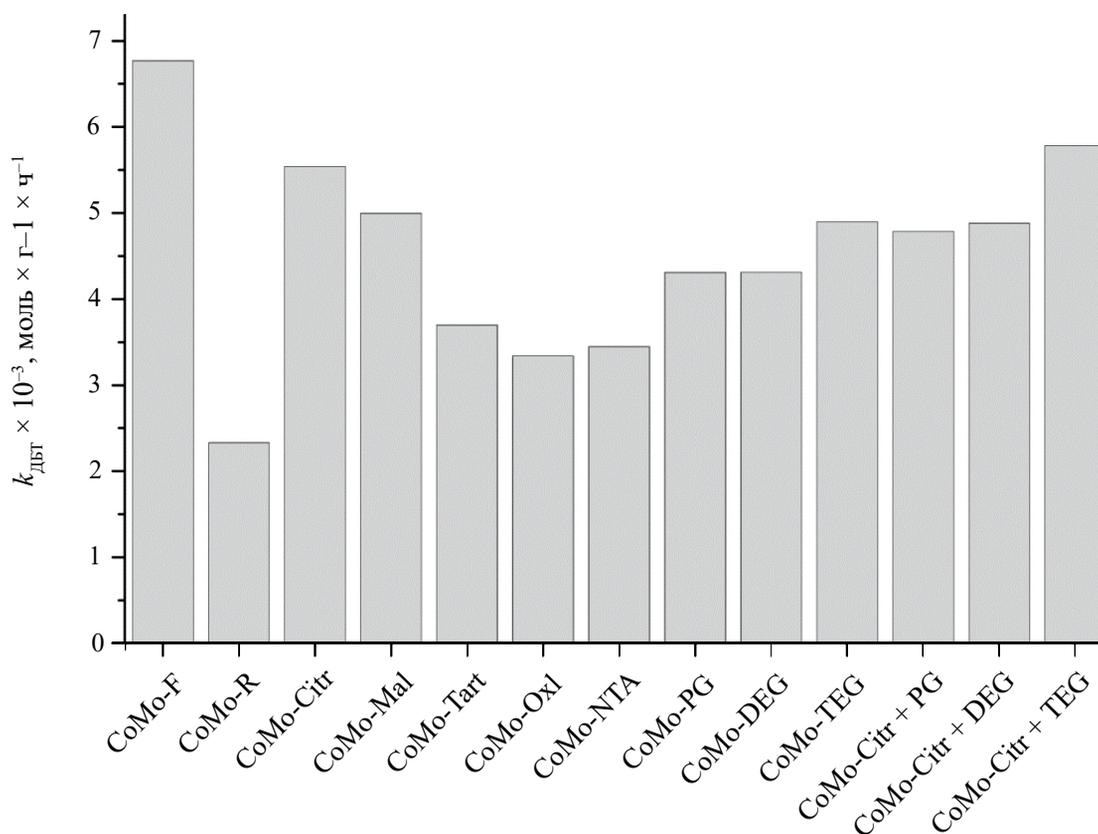
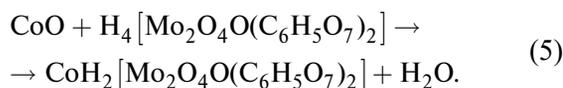
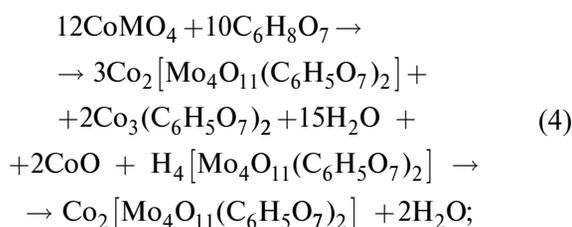
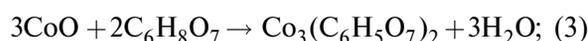


Рис. 10. Активность катализаторов, реактивированных к различными хелатирующими агентами в сравнении со свежим и регенерированным в реакции гидрогенолиза дибензотиофена [83].



В результате таких реакций массивные оксидные частицы активных металлов разрушаются с образованием цитратных комплексов, увеличивается дисперсность, что подтверждается снимками СЭМ с элементным картированием (рис. 11) [67].

Стоит отметить, что основным признаком качественно проведенной реактивации считается отсутствие оксидных соединений  $\text{MoO}_3$  и  $\beta\text{-Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$  и количественный переход комплексов в  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ -фазу 2-го типа при сульфидировании. Вывод об отсутствии данных соединений в реактивированном катализаторе можно сделать на основе рентгенофазового анализа (РФА). В качестве примера на рис. 12 показаны спектры РФА для свежего, регенерированного и реактивированного  $\text{CoMo}$ -катализатора [84, 87]. Как видно из этих данных, для реактивированного катализатора в спектре РФА не наблюдаются характеристические сигналы  $\text{MoO}_3$  и  $\beta\text{-CoMoO}_4$ .

Для катализаторов, не содержащих загрязняющих примесей ( $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Si}$ ) и каталитических ядов ( $\text{As}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ), окислительная регенерация которых проведена таким образом, что обеспечивается минимальное образование нежелательных оксидных соединений, таких как  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$  [88],

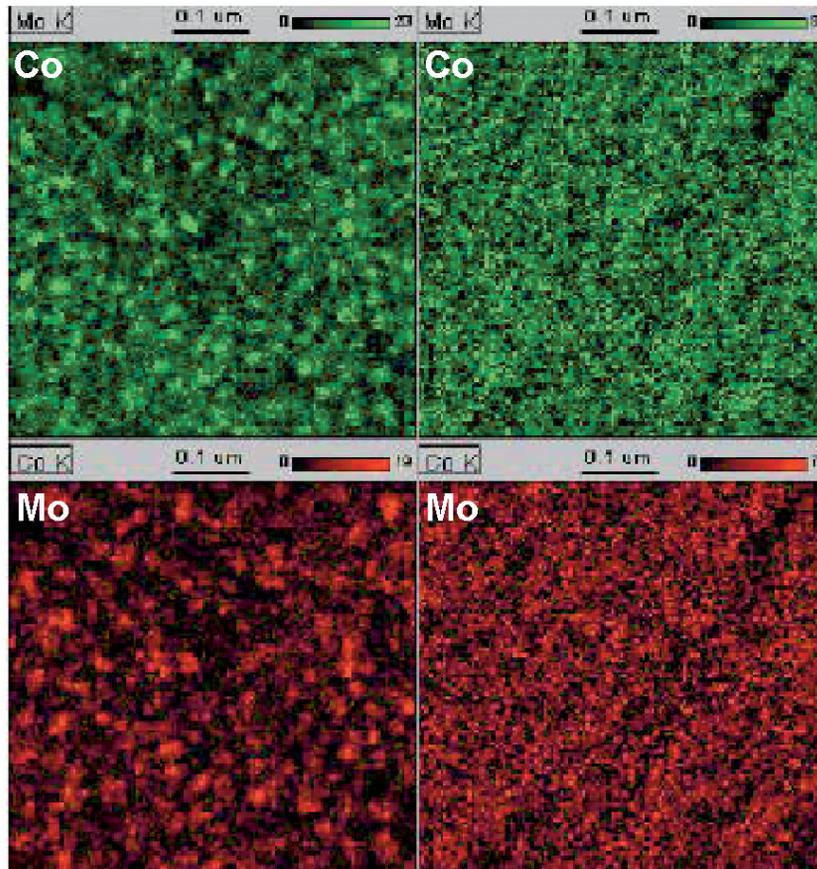


Рис. 11. СЭМ-картирование Co и Mo для регенерированного (слева) и реактивированного (справа) CoMo катализатора ГО [67].

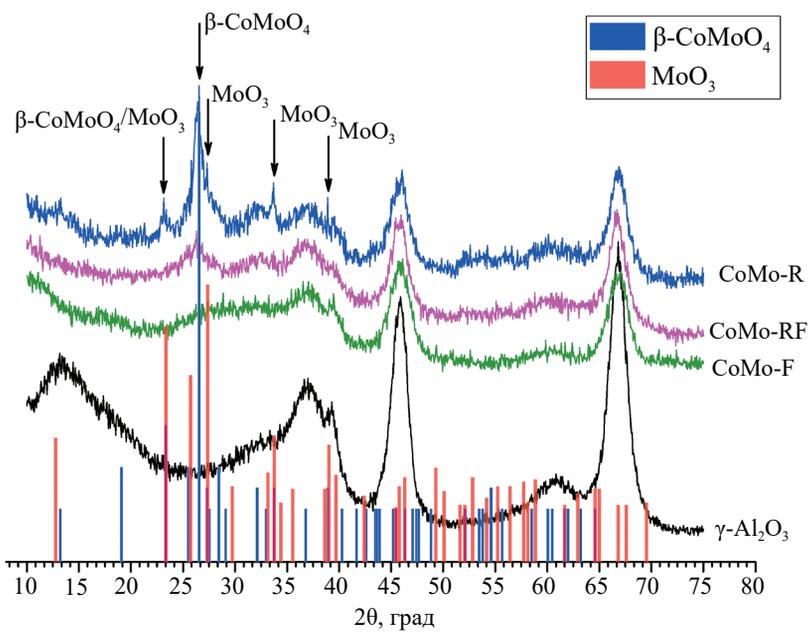
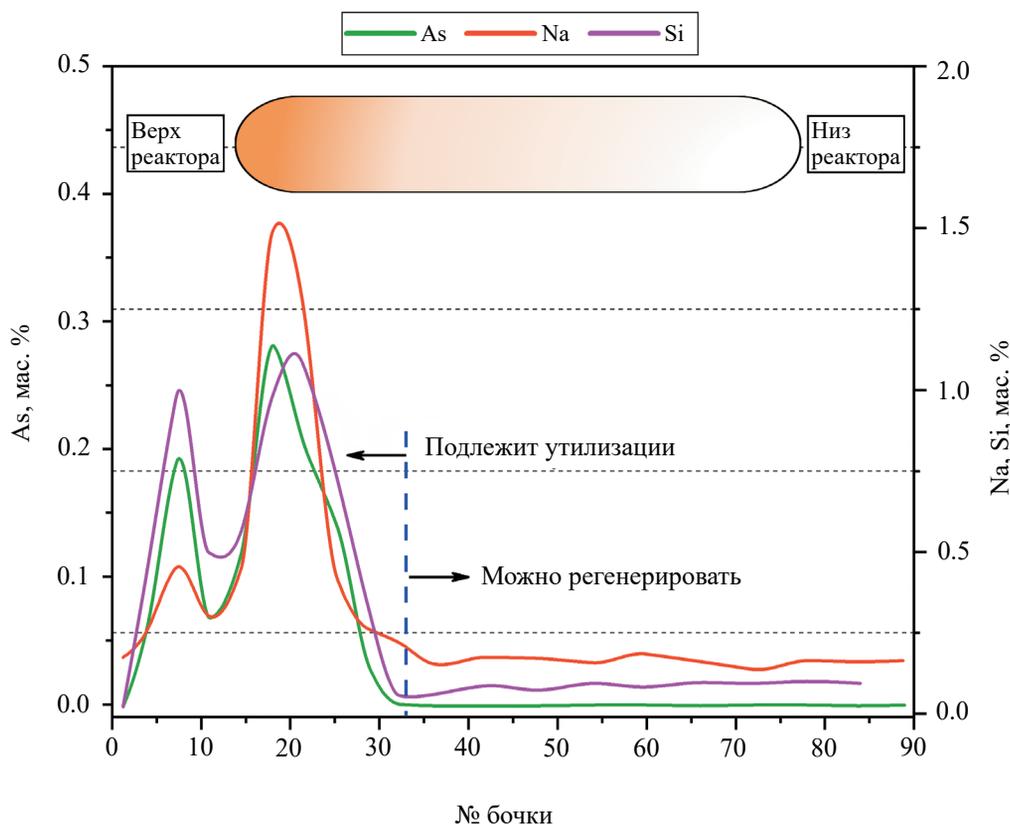


Рис. 12. Данные РФА для свежего (CoMo-F), регенерированного (CoMo-R)- и реактивированного (CoMo-RF)-катализаторов [84].



**Рис. 13.** Распределение каталитических ядов по слою дезактивированного катализатора гидроочистки в зависимости от его расположения в реакторе [89].

удаётся восстановить активность до 98–100% от уровня свежего катализатора.

Однако в реальных промышленных условиях эксплуатации катализаторы накапливают загрязняющие примеси и яды в различных количествах. Накопление по слою катализатора происходит неравномерно, а наибольшее отложение примесей и каталитических ядов происходит в верхней части реактора (рис. 13).

Поэтому, прежде чем провести реактивацию, все дезактивированные катализаторы, выгруженные из реактора гидроочистки, проходят физико-химические исследования, по результатам которых принимается решение о допуске катализаторов к регенерации и реактивации. Требования к регенерированным катализаторам, подлежащим дальнейшей реактивации, приведены в табл. 7.

На практике фактическое восстановление активности достигает 90–95% от уровня свежего катализатора (табл. 8).

Для НПЗ, которые заинтересованы в поддержании максимальной гибкости производительности установок гидроочистки, существует альтернативный метод: многие зарубежные НПЗ загружают реактивированный катализатор в сочетании со свежим катализатором в соотношениях от 30% до 50%. Свежий катализатор может быть той же или более новой марки, обладающей более высокой активностью. В табл. 9 приведена активность катализаторов в ГО ДТ для различных вариантов загрузки с использованием реактивированного CoMo-катализатора в сочетании со свежими той же марки или более нового поколения в различных соотношениях. Расчеты сделаны на основании относительной объемной активности свежего катализатора той же марки, что и реактивированного.

На рис. 14 представлена динамика производительности установки гидроочистки при различных вариантах загрузки реактивированного (по технологии REACT) NiMo-катализатора марки KF-848 в ГО смешанного сырья, состоящего из 80 об. % ПДФ

**Таблица 7.** Требования к регенерированному катализатору, подлежащему реактивации

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя
1	Длина гранул	мм	3–15
2	Содержание пыли и крошки (частиц размером от 1 мм и менее)	мас. %	Не более 1.0
3	Содержание частиц инертного заполнителя, катализатора защитного слоя	мас. %	Не более 1.0
4	Потери при прокаливании	мас. %	Не более 2.0
5	Объемная прочность на раздавливание по методу Shell SMS 1471	МПа	Не менее 1.0
6	Содержание серы	мас. %	Не более 0.8
7	Содержание неудаленных при прокатке углеродистых отложений	мас. %	Не более 0.5
8	Содержание Si	мас. %	Не более 1.5
9	Содержание As	мас. %	Не более 0.03
10	Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Ca)	мас. %	Не более 0.2
11	Содержание Fe	мас. %	Не более 0.5
12	Содержание V	мас. %	Не более 0.3
13	Различия в величине удельной поверхности для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0
14	Различия в величине объема пор для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0
15	Различия в величине среднего диаметра пор для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0

**Таблица 8.** Активность коммерческого катализатора марки KF-767, реактивированного по технологии REACT [88]

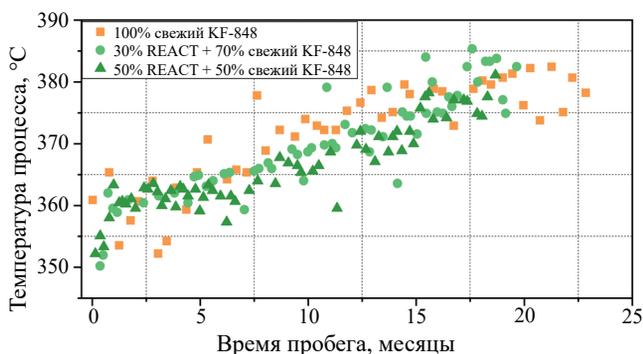
Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm Вариант № 1	Остаточное содержание серы, ppm Вариант № 2	Относительная объемная активность, %
KF-767 свежий	17.9	4.6	100
KF-767 регенерированный	48.2	13.1	69
KF-767 реактивированный	21.4	5.7	92

Условия испытаний:  $P = 4.5$  МПа;  $H_2/\text{сырье} = 300$ ; LHSV – для свежего не приводится, для реактивированного указано на 40% меньше от свежего; содержание S в сырье = 1.2 мас. %.

**Таблица 9.** Варианты загрузки реактивированного катализатора марки KF-757 для обеспечения максимальной производительности установки гидроочистки [67]<sup>1</sup>

Катализатор	Относительная объемная активность, %
KF-757 (свежий)	100
KF-757 (реактивированный)	95
KF-772 (свежий, более активный, чем KF-757)	130
Загрузка 50% реактивированный KF-757; 50% KF-757 свежий	100
Загрузка 30% реактивированный KF-757; 70% KF-772 свежий	128

<sup>1</sup> Условия испытаний не приводятся.



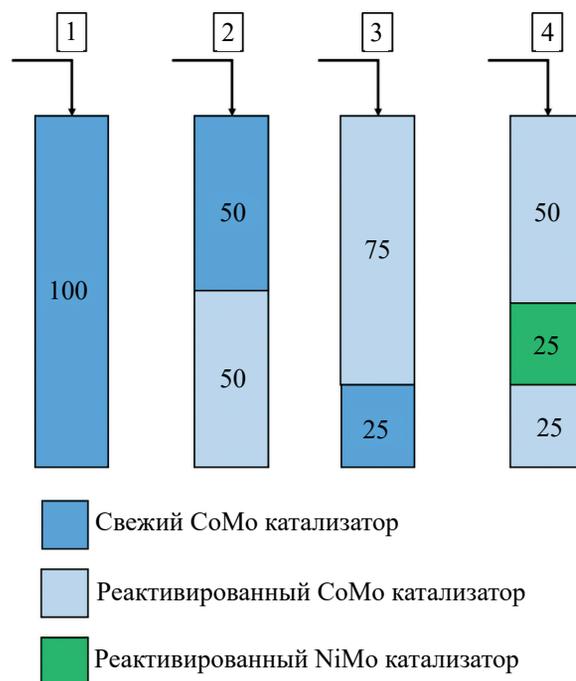
**Рис. 14.** Динамика производительности установки гидроочистки при различных вариантах загрузки реактивированного NiMo-катализатора KF-848. PREACT – реактивированный катализатор по технологии REACT Albemarle [67].

и 20 об. % ЛГКК, и получении продукта с остаточным содержанием серы не более 10 ppm.

В реальных условиях могут быть реализованы различные варианты загрузки реактивированных катализаторов для обеспечения максимальной производительности установок гидроочистки. В качестве примера на рис. 15 приведены варианты диаграмм загрузки реактивированных катализаторов.

Первая конфигурация включает только свежий катализатор, соответствует фактической загрузке промышленной установки ГО ДТ и используется в качестве эталона для сравнения характеристик других вариантов загрузки реактивированных катализаторов. Конфигурации № 2 и № 3 имеют разные загрузки: 50 и 75% реактивированного катализатора, соответственно дополненного свежим – и обеспечивают производительность, эквивалентную первой конфигурации. Последняя конфигурация, № 4, полностью состоит из реактивированных катализаторов: CoMo/NiMo/CoMo (50%/25%/25%). Наличие слоя NiMo-катализатора между слоями CoMo-катализаторов позволяет снизить температуру в реакторе по сравнению с тем случаем, когда используются только CoMo-катализаторы. Слой NiMo-катализатора работает за счет более эффективного удаления органического азота; в то же время более глубокого гидрообессеривания достигают на втором слое CoMo-катализатора, для которого конкурентная реакция гидродеазотирования минимизирована [90].

Все вышеуказанные схемы позволяют снижать расходы производств на закупку свежих катализаторов путем комбинированных загрузок, увеличивать количество пробегов катализаторов, получать стартовую температуру процесса, близкую к свежему.



**Рис. 15.** Варианты диаграмм загрузок реактивированного катализатора [90].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технологии производства моторных топлив и переработки нефтяных фракций продолжают развиваться, вовлекая не только новые материалы, но и увеличивая степень рационального потребления и использования. Кроме совершенствования технологий производства катализаторов, с учетом меняющихся условий, производители обращают свой взор к снижению количества твердых отходов, возможности повторного применения и улучшению технологии извлечения.

С экономической точки зрения наихудшим вариантом будет утилизация катализаторов с извлечением активных компонентов. К данному методу прибегают при отсутствии других вариантов применения дезактивированного катализатора, а также в случаях, когда фракционный состав и характеристики катализаторов не позволяют их дальнейшую эксплуатацию.

Каскадное применение пользуется высокой популярностью, когда восстановление активности ниже уровня свежего или проведение регенерации и реактивации нерентабельно.

Наиболее выгодным с экономической точки зрения будет проведение регенерации и реактивации.

Современные промышленные технологии регенерации, основанные на методе *ex situ*, способствуют удалению коксовых отложений с незначительными ухудшениями характеристик катализаторов, а дальнейшие технологии реактивации позволяют восстановить активность, сопоставимую со свежей партией.

Применение ранжированных загрузок позволяет сократить расходы свежих катализаторов даже при недостаточной степени восстановления активности после реактивации.

Любая из доступных технологий по дальнейшему использованию дезактивированных катализаторов предоставляет возможность предприятиям получить выгоду, чем простое хранение на складах.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Уваркина Дарья Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8752-6552>, РИНЦ ID: 723728.

Будуква Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7450-3960>, РИНЦ ID: 615312.

Климов Олег Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>, РИНЦ ID: 43115.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия: РГУ нефти и газа, 2013. 495 с.
2. Dufresne P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // Appl. Catal. A Gen. 2007. V. 322. № SUPPL. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.200701.013>
3. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153, № 1. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
4. Кожемякин, М.Ю., Черкасова Е.И. Гидроочистка дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 23. С. 28–30.
5. Frank (Xin X.) Zhu, Richard Hoehn, Vasant Thakkar E.Y. Diesel hydrotreating process // Hydroprocessing for Clean Energy: Design, Operation, and Optimization. Wiley, 2017. P. 23–49. <https://doi.org/10.1002/9781119328261.ch3>
6. Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. A refinement on the notion of type I and II (Co)MoS phases in hydrotreating catalysts // Catal. Letters. 2002. V. 84. № 1. P. 59–67. <https://doi.org/10.1023/A:1021024617582>
7. Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.013>
8. Marafi M., Rana M.S. Refinery waste: the spent hydroprocessing catalyst and its recycling options // Waste Management. 2016. V. 202. P. 219–230. <https://doi.org/10.2495/WM160201>
9. Pinto I.S.S., Sadeghi S.M., Soares H.M.V.M. Separation and recovery of nickel, as a salt, from an EDTA leachate of spent hydrodesulphurization catalyst using precipitation methods // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 122. P. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.012>
10. Marafi M., Stanislaus A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization // J. Hazard. Mater. 2003. V. 101. № 2. P. 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00145-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00145-6)
11. Eijsbouts S., Battiston A.A., van Leerdam G.C. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // Catal. Today. 2008. V. 130. № 2–4. P. 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.112>
12. Mochida I., Choi K.-H. An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation // J. Japan Pet. Inst. 2004. V. 47. № 3. P. 145–163. <https://doi.org/10.1627/jpi.47.145>
13. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Cascading // Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts. Elsevier, 2017. P. 261–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63881-6.00007-X>
14. Bose S., Das C. Preparation, characterization, and activity of  $\gamma$ -alumina-supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur // Appl. Catal. A Gen. 2016. V. 512. P. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.006>
15. Докучаев И.С., Зурнина, А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование термического превращения мазута в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки // Мир нефтепродуктов. 2023. № 2. P. 28–36. <https://doi.org/110.32758/2782-3040-2023-0-2-28-36>
16. Wang J., Wang S., Olayiwola A., Yang N., Liu B., Weigand J.J., Wenzel M., Du H. Recovering valuable

- metals from spent hydrodesulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 416. P. 125849.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125849>
17. *Chen R., Feng C., Tan J., Zhang C., Yuan S., Liu M., Hu H., Li Q., Hu J.* Stepwise separation and recovery of molybdenum, vanadium, and nickel from spent hydrogenation catalyst // *Hydrometallurgy.* 2022. V. 213. P. 105910.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105910>
  18. *Zhang D., Liu Y., Hu Q., Ke X., Yuan S., Liu S., Ji X., Hu J.* Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 252. P. 119763.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119763>
  19. *Gomes N., Garjulli F., Botelho Junior A.B., Espinosa D.C.R., Baltazar M. dos P.G.* Recycling of spent catalysts from the petrochemical industry by hydrometallurgy to obtain high-purity nickel products for electroplating // *JOM.* 2024. V. 76. № 3. P. 1372–1382.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-023-06290-8>
  20. *Le M.N., Lee M.S.* A review on hydrometallurgical processes for the recovery of valuable metals from spent catalysts and life cycle analysis perspective // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2021. V. 42. № 5. P. 335–354.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1726914>
  21. *Brito A., Arvelo R., Borges M.E., Garcia F.J.* Regeneration of a Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Chem. Eng. Res. Des.* 2001. V. 79. № 1. P. 81–88.  
<https://doi.org/10.1205/026387601528417>
  22. *Dufresne P., Valeri F., Abotteen D.S.* Continuous developments of catalyst off-site regeneration and presulfiding // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1996. V. 100. № C. P. 253–262.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80026-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80026-7)
  23. *Смирнов, В.К., Ирисова, К.Н., Талисман Е.Л.* Способ восстановления активности катализаторов гидрогенизационных процессов: Pat. RU2358805 USA. РФ, 2008.
  24. *Zhou J., Zhao J., Zhang J., Zhang T., Ye M., Zhongmin L.* Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: a review // *Chinese J. Catal.* 2020. V. 41. № 7. P. 1048–1061.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63552-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63552-5)
  25. *Abdullah H.A., Hauser A., Ali F.A., Al-Adwani A.* Optimal Conditions for Coke Extraction of Spent Catalyst by Accelerated Solvent Extraction Compared to Soxhlet // *Energy & Fuels.* 2006. V. 20. № 1. P. 320–323.  
<https://doi.org/10.1021/ef0502271>
  26. *Shi X., Liu Q., Liu Z., Shi L., Han W., Li M., Zhang L., Nie H.* Coke removal from a deactivated industrial diesel hydrogenation catalyst by tetralin at 300–400°C // *Energy and Fuels.* 2019. V. 33. № 3. P. 2437–2444.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03983>
  27. *Jaddoa A.A., Bilalov T., Gumerov F., Gabitov F., Neindre B.* Regeneration of nickel-molybdenum catalysts DN-3531 and Criterion 514 used in kerosene and gas oil hydrotreating by supercritical carbon dioxide extraction // *Int. J. Anal. Mass Spectrom. Chromatogr.* 2015. V. 3. № 3. P. 37–46.  
<http://dx.doi.org/10.4236/ijamsc.2015.33005>
  28. *Гайдамак С.Н.* Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде сверхкритического диоксида углерода // Дис. ...к.х.н. МГУ, 2015. 130 с.
  29. *Pinard L., Batiot-Dupeyrat C.* Non-thermal plasma for catalyst regeneration: a review // *Catal. Today.* 2024. V. 426. P. 114372.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114372>
  30. *Furimsky E.* Potential for catalyzed coproduction of hydrogen during fluid coking of heavy petroleum feeds // *Energy and Fuels.* 2008. V. 22. № 1. P. 237–242.  
<https://doi.org/10.1021/ef700550j>
  31. *Курганов В.М., Кушнер Б.Э., Агафонов А.В.* Паровоздушная регенерация катализаторов гидроочистки. Москва: ЦНИИТЭнефт, 1972. 73 с.
  32. *Jin X., Li M., Fu L., Wu C., Tian X., Wang P., Zhou Y., Zuo J.* A thorough observation of an ozonation catalyst under long-term practical operation: deactivation mechanism and regeneration // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 830. P. 154803.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154803>
  33. *Михайлова Н.Н., Гасан-заде Э.И., Шавишуква С.Ю., Ахметов А.Ф.* Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) // *НефтеГазоХимия.* 2022. V. 3. P. 66–68.  
<https://doi.org/10.24412/2310-8266-2022-3-66-68>
  34. *Hutchings G.J., Hunter R., van Rensburg L.J.* Methanol and dimethyl ether conversion to hydrocarbons using tungsten trioxide/alumina as catalyst. A study of catalyst reactivation // *Appl. Catal.* 1988. V. 41. P. 253–259.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80396-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80396-6)
  35. *Dufresne P., Brahma N.* Off-site regeneration of hydroprocessing catalysts // *Bull. des Sociétés Chim. Belges.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995. V. 104. № 4–5. P. 339–346.  
<https://doi.org/10.1002/bscb.19951040424>
  36. *Осипов, Л.Н., Гимбутас, А.А., Чаговец, А.Н., Виноградова, Н.Я., Карбаускас Г., Беднов Б.В.* Совершенствование газовой регенерации катализаторов гидроочистки вакуумного дистиллята // *Химия и технология топлив и масел.* 1995. Т. 5. С. 12–14. [*Osipov L.N., Gimbutas A.A., Chagovets A.N., Vinogradova N. Ya., Karbauskas G., Bednov B.V.* Improvement of gas-air regeneration of catalysts in hydrotreating vacuum distillate // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1995. V. 31. P. 210–213].  
<https://doi.org/10.1007/BF00727191>
  37. *Minh C. Le, Li C., Brown T.C.* Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of de-

- activated cracking catalysts. 1997. V. 111. P. 383–390. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80178-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80178-4)
38. *Furimsky E., Nielsen M., Jurasek P.* Formation of nitrogen compounds from nitrogen-containing rings during oxidative regeneration of spent hydroprocessing catalysts // *Energy and Fuels*. 1995. V. 9. № 3. P. 439–447. <https://doi.org/10.1021/ef00051a008>
39. *Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E.* Regeneration // *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. Elsevier, 2017. P. 141–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63881-6.00005-6>
40. *Osipov L.N., Gimbutas A.A., Chagovets A.N., Vinogradova N. Ya., Karbauskas G., Bednov B.V.* Improvement of gas-air regeneration of catalysts in hydrotreating vacuum distillate // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1995. V. 31. № 5. P. 210–213. <https://doi.org/10.1007/BF00727191>
41. *Furimsky E., Siukola A., Turenne A.* Effect of temperature and O<sub>2</sub> concentration on N-containing emissions during oxidative regeneration of hydroprocessing catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 12. P. 4406–4411. <https://doi.org/10.1021/ie960003d>
42. *Yoshimura Y., Sato T., Shimada H., Matsubayashi N., Imamura M., Nishijima A., Yoshitomi S., Kameoka T., Yanase H.* Oxidative regeneration of spent molybdate and tungstate hydrotreating catalysts // *Energy and Fuels*. 1994. V. 8. № 2. P. 435–445. <https://doi.org/10.1021/ef00044a023>
43. *Harkin J.* Market research report. Global Market for Catalyst Regeneration, BCC Research Report CHM046B. Электрон. версия. URL: [https://pc04.twirpx.net/2699/2699801\\_C20E42BD/harkin\\_john\\_global\\_markets\\_for\\_catalyst\\_regeneration\\_chm046b.pdf](https://pc04.twirpx.net/2699/2699801_C20E42BD/harkin_john_global_markets_for_catalyst_regeneration_chm046b.pdf).
44. *Berrebi G., Dufresne P., Jacquier Y.* Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology // *Environ. Prog.* 1993. V. 12. № 2. P. 97–100. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90032-9)
45. *Eurecat* // *Appl. Catal. A Gen.* 1993. V. 104. № 2. P. N19–N20. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85109-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85109-3)
46. Catalyst regeneration services moving belt technology and OPTICAT PLUS® // офиц. сайт URL: <https://catalysts.evonik.com/en/Services/regeneration> (дата обращения 12.03.2024).
47. *Iwamoto R.* Regeneration of residue hydrodesulfurization catalyst // *J. Japan Pet. Inst.* 2013. V. 56. № 3. P. 109–121. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.109>
48. *Neuman D.J.* Novel ebullated bed catalyst regeneration technology improves regenerated catalyst quality // *Energy Citations Database*. 1995. P. 1–20. Электрон. версия. <https://www.osti.gov/biblio/93363> (дата обращения 12.03.2024).
49. ООО «Первая регенерирующая компания» // офиц. сайт. URL: <https://prkgroup.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
50. Установка регенерации катализатора с. 900 Гидрокрекинга // сайт. URL: [https://pronpz.ru/nefterererabatyvayushchie-zavody/ufaneftehim.html#\\_900](https://pronpz.ru/nefterererabatyvayushchie-zavody/ufaneftehim.html#_900) (дата обращения 12.03.2024).
51. Компания КАТАХИМ // офиц. сайт. URL: <http://catachem.ru/page5.html> (дата обращения 12.03.2024).
52. РеоКат: мобильные решения для производственного сервиса // офиц. сайт. URL: <https://reocat.ru> (дата обращения 12.03.2024).
53. ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». Услуги по регенерации катализаторов гидропроцессов // офиц. сайт. URL: <http://www.nzk.ru/продукция-и-услуги> (дата обращения 12.03.2024).
54. *Teixeira da Silva V.L.S., Frety R., Schmal M.* Activation and regeneration of a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreatment catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. 1994. V. 33. № 7. P. 1692–1699. <https://doi.org/10.1021/ie00031a009>
55. *Yoshimura Y., Matsubayashi N., Yokokawa H., Sato T., Shimada H., Nishijima A.* Temperature-programmed oxidation of sulfided cobalt-molybdate/alumina catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. № 6. P. 1092–1099. <https://doi.org/10.1021/ie00054a004>
56. *Okamoto Y., Hioka K., Arakawa K., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T.* Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO<sub>2</sub>-supported Co-Mo sulfide catalysts: local structure and intrinsic activity of the active sites // *J. Catal.* 2009. V. 268. № 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.017>
57. *Miller J., Marshall C.L., Kropf A.* (Co)MoS<sub>2</sub>/alumina hydrotreating catalysts: an EXAFS study of the chemisorption and partial oxidation with O<sub>2</sub> // *J. Catal.* 2001. V. 202. № 1. P. 89–99. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3273>
58. *Bergwerff J.A.* Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization Catalysts. PhD thesis. Utrecht University, 2007.
59. *Mazoyer P., Geantet C., Diehl F., Loridant S., Lacroix M.* Role of chelating agent on the oxidic state of hydro-treating catalysts // *Catal. Today*. 2008. V. 130. № 1. P. 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.013>
60. *Eijsbouts S.* Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. V. 127. P. 21–36. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80391-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80391-7)
61. *Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P.* Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: a combined theoretical and experimen-

- tal study // *Catal. Today*. 2008. V. 130. № 1. P. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.041>
62. *Bouwens S.M.A.M., Vanzon F.B.M., Vandijk M.P., Vanderkraan A.M., Debeer V.H.J., Vanveen J.A.R., Koningsberger D.C.* On the structural differences between alumina-supported CoMoS type I and alumina-, silica-, and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* 1994. V. 146. № 2. P. 375–393. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1076>
  63. *Eijsbouts S.* Hydrotreating catalysts // *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. P. 301–328. <https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch14>
  64. *Topsøe H.* The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. V. 322. № SUPPL. P. 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.002>
  65. *Пинаева Л.Г., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С.* Развитие катализаторов гидропроцессов нефтепереработки // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 5. С. 391–406. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-391-406>
  66. *Chen J., Mi J., Li K., Wang X., Garcia E.D., Cao Y., Jiang L., Oliviero L., Maugé F.* Role of citric acid in preparing highly active CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. 2017. V. 56. № 48. P. 14172–14181. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02877>
  67. *Langerak P.-P.* Reacting to diesel sulfur reductions reacting to diesel sulfur reductions. Technology for regenerating and reusing STARS® catalysts helps refiners cut costs // *Albemarle Catalyst Courier*. 2014. № 83. P. 22–24.
  68. Catalyst reactivation // *Albemarle Catalyst Courier*. 2011. 12–13 p.
  69. ReFRESH™ your Catalyst // сайт URL: [https://www.digitalrefining.com/literature\\_1000931.pdf](https://www.digitalrefining.com/literature_1000931.pdf) (дата обращения 12.03.2024).
  70. *Olsen C., Watkins B., Jones D., Frampton G.* Regenerating and reactivating type II catalysts // *Refinery Operations*. 2012. V. 3. № 6. P. 1–2.
  71. *Street R.D., Seamans J.D., Gunter P.M.* Improve ULSD investment return // *Hydrocarb. Eng.* 2003. V. 8. № 9. P. 25–32.
  72. Maximize the utilization of Impulse® Catalysts with Revival® // офиц. сайт. URL: <https://www.axens.net/solutions/catalysts-adsorbents-grading-supply/middle-distillates-naphtha-hydrotreating-catalysts> (дата обращения 14.03.2024).
  73. *Martinez M.* Excel rejuvenation restores regenerated HPC activity to near fresh // *Chem. Eng. World*. 2016. V. May. 2016. P. 28–29.
  74. EXCEL® Rejuvenation Technology // офиц. сайт. URL: <https://catalysts.evonik.com/en/Services/rejuvenation> (дата обращения 12.03.2024).
  75. *Будукова С.В., Климов О.В., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Есипенко Р.В., Кубарев А.П., Храпов Д.В.* Восстановление активности промышленной партии CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора глубокой гидроочистки // *Катализ в промышленности*. 2016. Т. 16. № 6. С. 33–41. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-6-33-41>
  76. *Тюкилина Р.М., Markova M.G., Kirillova E.V., Trusov O.A., Chernobrovin K.A., Boldinov V.A.* Evaluation of the reactivation efficiency of hydrotreating catalysts // *World Pet. Prod.* 2023. V. 03. P. 35–42. <https://doi.org/10.32758/2782-3040-2023-0-3-35-42>
  77. *Голубев, А.Б., Кургузов А.* Повышение экономической эффективности нефтеперерабатывающих заводов в результате применения регенерации катализаторов гидропроцессов по технологии «вне реактора» // *Сфера. Нефть и газ*. 2023. Т. 5. С. 36–38. Электрон. версия. URL: [https://xn-80aaigboe2bzaiqsf7i.xn--p1ai/upload/articles/pdf/sphereoilandgas\\_2023-2\\_rndragmet.pdf](https://xn-80aaigboe2bzaiqsf7i.xn--p1ai/upload/articles/pdf/sphereoilandgas_2023-2_rndragmet.pdf) (дата обращения 14.03.2024).
  78. Патент WO2001002091A1, МПК C10G45/08. Process for regenerating and rejuvenating additive containing catalysts: опубл. 29.06.2009 // *Eijsbouts S., Houtert F.W., Jansen M.A., Kamo T., Plantenga F.L.*; заявитель Akzo Nobel N.V., Nippon Ketjen Co, Ltd // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2001002092A1> (дата обращения 12.03.2024).
  79. Patent № 2009126319 USA, МПК B01J23/94. Hydroprocessing using rejuvenated supported hydroprocessing catalysts: опубл. 03.14.2009. *McCarthy S.J., Bai C., Borghard W.G., Lewis W.E.* заявитель ExxonMobil Research and Engineering Co. // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/US8128811B2> (дата обращения 12.03.2024).
  80. Patent № 11779908 USA, МПК B01J27/285. Method for rejuvenating a catalyst of a hydroprocessing and/or hydrocracking process: опубл. 10.12.2019. *Devers E.*; заявитель IFP Energies Nouvelles IFPEN // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/US11779908B2> (дата обращения 12.03.2024).
  81. *Bui N.-Q., Geantet C., Berhault G.* Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 374–386. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.006>
  82. *Zhang Y., Han W., Long X., Nie H.* Redispersed effects of citric acid on CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrosulfurization catalysts // *Catalysis Communications*. 2016. V. 82. P. 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.04.012>

83. *Budukva S.V., Klimov O.V., Pereyma V. Yu., Noskov A.S.* Reactivation of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts with chelating agents // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 9. P. 1425–1432. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090087>
84. *Budukva S.V., Klimov O.V., Chesalov Yu.A., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S.* Reactivation of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts by citric acid // *Catal. Letters.* 2018. V. 148. № 5. P. 1525–1534. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2365-9>
85. *Budukva S.V., Klimov O.V., Uvarkina D.D., Chesalov Yu.A., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S.* Effect of citric acid and triethylene glycol addition on the reactivation of CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.017>
86. *Budukva S.V., Klimov O.V., Noskov A.S.* A new method for reactivating the supported deep hydrotreatment CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after oxidative regeneration // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. № 3. P. 214–220. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030034>
87. *Bui N.-Q., Geantet C., Berhault G.* Activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts by organic additives – the particular case of maleic acid // *Appl. Catal. A Gen.* 2019. V. 572. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.006>
88. *Leliveld B.* REACT technology available for high-performance ultra-low sulfur diesel catalyst: Ketjenfine 767 // *Albemarle Catalyst Courier.* 2007. № 68. P. 11.
89. *Fogassy G.* Katalizátor management: regenerálás, reaktiválás, *ex-situ* szulfidálási technológiák: Презентация // Budapest University of Technology and Economics: офиц. сайт. 73 слайда URL: [http://kkft.bme.hu/attachments/article/70/6%20Kataliz%C3%A1tor%20management%202022\\_03\\_25.pdf](http://kkft.bme.hu/attachments/article/70/6%20Kataliz%C3%A1tor%20management%202022_03_25.pdf) (дата обращения 14.03.2024).
90. *Laveille P., Chaudhry I A.-H., Riva A., Salameh A., Singaravel G., Dufresne P., Morin I S., Berthod M.* Maximizing utilization of reactivated and left-over catalysts in heavy gas oil hydrotreater: a case study of ADNOC refining // *Oil Gas Sci. Technol.* 2018. V. 73. P. 59. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018053>