

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202193305** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.03.04

(22) Дата подачи заявки
2019.06.17

(51) Int. Cl. **B01J 37/08** (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
C01B 17/04 (2006.01)

**(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА
СЕРОВОДОРОДА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА**

(31) 18178069.3

(32) 2018.06.15

(33) EP

(62) 202190050; 2019.06.17

(71) Заявитель:
НЕКСТЧЕМ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Чинотти Пьерлоренцо, Колоцци
Микеле, Кортеше Симона, Минчо
Марино, Пало Эмма, Барбато Лючия,
Пальма Винченцо, Барба Даниэла (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Предложен катализатор, подходящий для каталитического окислительного крекинга потока газа, содержащего H_2S . Катализатор содержит по меньшей мере один или более активных металлов, выбранных из группы, состоящей из железа, кобальта и никеля, нанесенных на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия. Активный металл предпочтительно находится в форме его сульфида. Кроме того, предложен способ производства водорода из потока газа, содержащего H_2S , включающий каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H_2 и S_2 с использованием катализатора по любому из пунктов формулы изобретения композиции.

A1

202193305

202193305

A1

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА СЕРОВОДОРОДА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА

Область применения изобретения

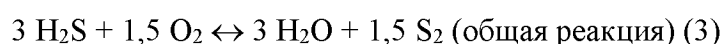
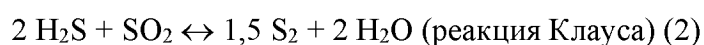
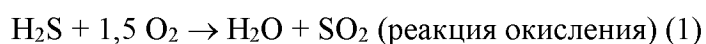
Изобретение относится к катализатору, подходящему для каталитического процесса окисления для извлечения серы из потока газа, содержащего H_2S . Изобретение также относится к способу извлечения серы из указанного потока газа с использованием катализатора. Кроме того, изобретение относится к получению водорода, связанному с процессом извлечения серы с помощью катализатора.

Предпосылки создания изобретения

Установки для извлечения серы выполнены с возможностью удаления H_2S из содержащих H_2S кислых газов, поступающих из систем регенерации амина и из стрипперов кислой воды, с получением серы, нетоксичного продукта, который можно хранить и продавать в жидком виде или в твердом виде различным пользователям для различных промышленных применений. Кислые газы из систем регенерации амина и стрипперов кислой воды, содержащие переменное количество H_2S , обрабатывают в установке производства серы (SRU), работающей по существу на основании модифицированного процесса Клауса, для извлечения основного объема серы, а затем — в секции обработки остаточного газа (TGT) для глубокого извлечения серы. В секции Клауса разрушаются другие примеси, содержащиеся в кислых газах, включая аммиак и углеводороды.

Модифицированный процесс Клауса сам по себе восстанавливает около 94–96% (2 каталитических стадии) или 95–98% (3 стадии) серы из сырья. Таким образом, когда требуется более высокая степень извлечения серы (SRE), необходима дополнительная обработка остаточного газа процесса Клауса.

Модифицированный процесс Клауса включает субстехиометрическое сжигание потока кислого газа в термическом реакторе (термическая стадия) с последующей каталитической конверсией в реакторах Клауса (каталитическая стадия). В секции Клауса одну треть от общего количества H_2S окисляют до SO_2 , реагирующего с оставшимся H_2S с образованием серы и воды в соответствии со следующими реакциями:

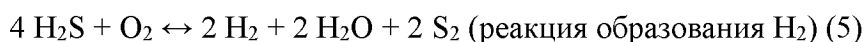


Целью процесса является доведение всей реакции до практически полного завершения. H_2S , содержащийся в кислом газе, сжигают в термическом реакторе Клауса

на специальной горелке с применением воздуха (или в некоторых конкретных случаях обогащенного кислородом воздуха), при этом до SO_2 окисляют только одну треть от общего количества H_2S , а оставшиеся две трети не участвуют в реакции. Общее количество воздуха равно точному количеству, достаточному для окисления одной трети общего количества H_2S и полного окисления всех углеводородов и аммиака, содержащихся в сырье; поэтому молярное соотношение $\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ в сырье составляет около 2 : 1 с возможностью обеспечения соотношения $\text{H}_2\text{S} / \text{SO}_2$ в остаточном газе процесса Клауса точно 2 : 1 или как можно ближе к этому значению, причем оно представляет собой стехиометрическое соотношение для реакции Клауса, в результате чего, таким образом, увеличивается степень извлечения серы. Во время сжигания кислых газов небольшая часть H_2S (как правило, 5–7%) диссоциирует на водород и серу в соответствии со следующей реакцией:



Согласно публикации Clark et al., Alberta Sulphur Research Ltd. (ASRL), образование водорода также происходит в соответствии со следующей реакцией:



Кроме того, протекает несколько побочных реакций, в результате которых разрушаются аммиак и углеводороды, а также образуются карбонилсульфид COS и дисульфид углерода CS_2 . Чтобы завершить реакции Клауса, необходимо обеспечить подходящую продолжительность нахождения при высокой температуре в термическом реакторе.

После термического реактора Клауса, как правило, устанавливают котел-утилизатор отходящего тепла, в котором выходящий из печи поток охлаждают до около 300°C , а тепло рекупируют посредством поднимающегося пара высокого давления и в конденсаторе серы, в котором технологический газ охлаждают до точки росы серы посредством поднимающегося пара низкого давления, и отделяют жидкую серу.

За термической стадией процесса Клауса обычно следуют две или три каталитические стадии, в каждой из которых предусмотрено применение промежуточного подогревателя газа для доведения температуры газа до оптимальной температуры реакции, каталитического реактора, в котором протекает реакция Клауса, и конденсатора серы, в котором охлаждают газ и конденсируют и отделяют жидкую серу. Реакция Клауса представляет собой экзотермическую равновесную реакцию, для протекания которой термодинамически благоприятными являются низкие температуры. Первый каталитический реактор Клауса частично заполняют катализатором Клауса (на основе оксида алюминия) для усиления реакции Клауса и частично заполняют специальным

катализатором с высокой степенью конверсии (на основе диоксида титана) для усиления гидролиза COS и CS₂. Второй и третий каталитические реакторы Клауса, если они имеются, обычно заполняют катализатором Клауса (на основе оксида алюминия) для усиления реакции Клауса.

Чтобы добиться степени извлечения серы > 99%, которая обычно требуется для установки для извлечения серы, за секцией Клауса обычно размещают секцию обработки остаточного газа. За многие годы предложено несколько различных альтернативных процессов для повышения степени извлечения серы, таких как способ SCOT, процесс RAR, процесс CBA, способ CLINSULF/DEGSULF или процесс BSR Selectox. В традиционной секции обработки остаточного газа восстановительного типа технологический газ из секции Клауса предварительно нагревают и объединяют с водородом из внешнего источника перед подачей в реактор гидрогенизации, в котором все соединения серы конвертируют в H₂S над специальным катализатором восстановления (на основе оксидов Co и Mo), катализирующем как реакцию гидрогенизации, так и реакцию гидролиза. Продукт реакции охлаждают в башенном охладителе посредством циркуляции пароконденсата. H₂S, полученный в реакторе гидрогенизации, извлекают в аминовом поглотителе с помощью специального водного раствора амина и возвращают в секцию Клауса из верхней части колонны регенерации амина, в которой обогащенный раствор отгоняют.

Остаточный газ из аминового поглотителя направляют в печь термического сжигания для окисления остаточного H₂S и других соединений серы, таких как COS и CS₂, до SO₂ перед выбросом в атмосферу через выделенную дымовую трубу.

Основными недостатками традиционной установки Клауса являются потребность в громоздком и дорогостоящем оборудовании при очень низкой экономической ценности серы, непрерывные выбросы SO_x (SO₂ и SO₃), CO, CO₂, NO_x, а также следов H₂S в атмосферу и непрерывный переборс водорода из сети для восстановления технологического газа в секции TGT.

В некоторых установках в местах, где водород недоступен, например на газовых месторождениях, восстановительная газовая смесь генерируется в генераторе восстановительного газа за счет субстехиометрического сгорания топливного газа. Основной недостаток такой альтернативной конфигурации заключается в еще более громоздком по размеру оборудовании по сравнению с традиционной установкой Клауса. Это обусловлено на 10–15% более высоким расходом технологического газа из-за высоких количеств инертных веществ (главным образом азота из воздуха и воды и диоксида углерода из процесса сжигания), поступающих из процесса прямоточного

сжигания топливного газа.

Как упомянуто в работе Clark, Catalysis Communications 5 (2004) 743–747, в отрасли уже давно пытаются решить проблему извлечения H_2 из H_2S . Clark решает эту задачу посредством частичного окисления H_2S над катализаторами на основе оксида алюминия. Считается, что ключевым фактором данного процесса является стимуляция реакции H_2S и O_2 с образованием водорода, воды и серы при контролируемой температуре с помощью внешней печи. Задача снижения выбросов в атмосферу не решена.

В предыдущие годы было предложено несколько альтернативных процессов, ориентированных на термическое или каталитическое частичное окисление H_2S .

В патентах США № 6,946,111 и 6,800,269, выданных компании Conoco Inc., описаны процессы удаления H_2S из потока газа, содержащего H_2S , в первом и из потока отходящего газа, обогащенного H_2S , во втором, включающие применение беспламенного реактора с коротким временем контакта, заполненного подходящим катализатором для реакции частичного окисления H_2S с образованием серы и воды с применением воздуха, или обогащенного воздуха, или чистого кислорода с соотношением H_2S / O_2 в сырье около 2 : 1, с последующим применением зоны охлаждения и конденсатора серы. Основная цель первого патента заключается в десульфировании потока газа, а основная цель второго патента заключается в предложении решения, альтернативного традиционному термическому реактору в установке Клауса. Оба патента основаны на каталитической реакции частичного окисления сероводорода кислородом с образованием серы и воды.

В патенте США № 7,560,088, выданном компании Conoco Phillips Company, описан процесс удаления серы из потока газа, содержащего H_2S , с помощью компактной системы, содержащей зону частичного каталитического окисления в беспламенном реакторе с коротким временем контакта, за которой следует зона с регулируемой температурой, первая зона каталитической реакции Клауса, вторая зона регулирования температуры, первый выход для серы и первый выход для отходящего газа. Основной целью данного патента является предложение решения, альтернативного традиционной установке Клауса, на основе частичного каталитического окисления сероводорода с образованием серы и воды.

В патенте США № 4,481,181, выданном компании GA Technologies Inc., описан процесс удаления серы и извлечения водорода из потока газа, содержащего H_2S , связывающий термическое частичное окисление H_2S с образованием серы и воды и термическую диссоциацию H_2S на водород и серу в одной реакционной зоне, которой предшествует секция нагрева сырья и за которой следуют зона охлаждения и конденсатор серы, с использованием чистого кислорода и значительной доли азота при соотношении

$\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ в сырье в диапазоне от 10 : 1 до 25 : 1. Основной целью данного патента является осуществление термического разложения сероводорода путем его частичного окисления и диссоциации на серу и водород.

В патенте WO2010/036941, выданном компании Chevron U.S.A. Inc. и Дрексельскому университету, описан способ проведения термической диссоциации H_2S при температуре ниже 1600°C с использованием в одном варианте осуществления радикалов H и SH над подходящим плазменным катализатором.

Кроме того, в патенте Италии № 1 203 898, выданном компании Siirtec-Nigi, описан процесс, получивший название HCR, основанный на применении традиционного термического реактора Клауса при немного более высоком соотношении $\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ в сырье для поддержания соотношения $\text{H}_2\text{S} / \text{SO}_2$ в остаточном газе процесса Клауса на уровне значительно выше 2 : 1. Основной целью данного процесса является увеличение производства водорода в термическом реакторе и предотвращение переброса водорода в секцию TGT. Кроме того, в указанном процессе не удается избежать выбросов из установки для извлечения серы.

Из приведенного выше описания очевидно, что в прошлом несколько раз пытались предложить эффективную альтернативу традиционной установке Клауса. В частности, некоторые процессы, предлагаемые на протяжении многих лет, основаны на термическом или каталитическом частичном окислении H_2S , а некоторые другие процессы ориентированы на термический или каталитический крекинг H_2S . Ни в одном из предложенных процессов не предполагалась и не предпринималась попытка реализации конверсии H_2S в водород и серу над подходящим катализатором, способным одновременно благоприятствовать обеим реакциям.

В патенте WO2012/154041 описан способ получения водорода из потока газа, содержащего H_2S , включающий каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H_2 и S_2 . Целью описанного в настоящем документе изобретения является решение проблемы выбросов газа в атмосферу с одновременным получением ценного экспортного потока водорода.

Проблема с потоками газа, содержащими H_2S , которые регулярно подают в установки производства серы, заключается в одновременном наличии метана и/или более тяжелых углеводородов. В частности, метан склонен к конверсии в серные соединения, такие как CS_2 или COS , что нежелательно.

Другой проблемой с потоками газа, содержащими H_2S , которые регулярно подают в установки производства серы, является одновременное присутствие аммиака. Аммиак, как правило, конвертируется на термической стадии установки Клауса. Однако

термическая конверсия аммиака связана с риском образования твердых солей, таких как сульфиды или сульфиты аммония, в результате неполного сгорания. Из-за этих солей закупориваются самые холодные секции установки Клауса, в частности в конденсаторах серы. Для надлежащего сжигания аммиака необходима гомогенная смесь аммиака и воздуха, а также высокая температура пламени. Однако образование оксидов азота способствует окислению диоксида серы, SO_2 , до триоксида серы, SO_3 . Затем катализатор Клауса становится сульфированным, а холодные участки установки подвергаются заметной коррозии.

В патенте WO2014/073966 предложен катализатор, проявляющий активность и селективность в окислительном крекинге H_2S , в частности при одновременном присутствии NH_3 и/или CH_4 , и в более общем случае углеродсодержащих соединений. Катализатор содержит железо и молибден на носителе, содержащем алюминий, например оксид алюминия.

Однако снижение склонности к спеканию при высоких температурах по-прежнему представляет собой проблему в области каталитического окислительного крекинга сероводорода. В другом аспекте желательно повысить стабильность катализатора, например путем снижения давления пара активных фаз при высоких температурах во время каталитического окислительного крекинга сероводорода. В одном дополнительном аспекте для соответствия все более жестким требованиям рынка к условиям конца рабочего цикла (EOR) катализатора особенно желательна более высокая стабильность. В этой связи особенно эффективно снижение концентрации аммиака на выходе из реактора.

Если удастся решить одну или более из этих проблем, катализатор станет более стабильным при высоких температурах по сравнению с описанием в предшествующем уровне техники. В некоторых аспектах изобретения благодаря такому усовершенствованию повышается степень конверсии H_2S в процессе реакции. Кроме того, при более высокой стабильности при высоких температурах может также возрасти срок службы катализатора.

В качестве дополнительной предпосылки создания изобретения дана ссылка на публикацию JirátoVá *et al.* Chinese Journal of Catalysis, volume 37, pages 258–267. Это относится к гидродесульфуризирующей активности катализаторов NiMo , нанесенных на полученные механохимическим способом смешанные оксиды Al-CE . В настоящем документе активный металл представляет собой NiMo_6 .

Изложение сущности изобретения

Чтобы наилучшим образом решить одну или более из вышеуказанных задач, в одном аспекте изобретения предложена каталитическая композиция, подходящая для

каталитического окислительного крекинга потока газа, содержащего H_2S , причем каталитическая композиция содержит по меньшей мере один активный металл, выбранный из группы, состоящей из Fe, Co, Ni и их комбинаций, на носителе, содержащем диоксид церия и оксид алюминия, и предпочтительно при условии, что активный металл не содержит NiMoO_6 . Это условие предпочтительно для каталитического продукта как такового и необязательно для катализатора, используемого в установке в способе производства водорода, а также для катализатора, полученного способом получения катализатора, описанным в настоящем документе. Содержащийся в установке катализатор, используемый в способе производства водорода или полученный в соответствии со способом получения катализатора, в некоторых вариантах осуществления содержит NiMoO_6 , а в некоторых других вариантах осуществления отличается от NiMoO_6 .

Изобретение также относится к способу производства водорода из потока газа, содержащего H_2S , включающему каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H_2 и S_2 , применение катализатора, содержащего по меньшей мере один активный металл, выбранный из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля и их комбинаций, причем указанный активный металл нанесен на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия.

В другом аспекте каталитические композиции изобретения подходят для каталитического окислительного крекинга потока газа, содержащего H_2S , в случае одновременного присутствия NH_3 , и/или CH_4 , и/или углеродсодержащих соединений. В еще одном аспекте содержащий H_2S поток может дополнительно содержать соединения, выбранные из группы, состоящей из COS, RSH, HCN, бензола, толуола, этилбензола и ксилола.

В другом аспекте изобретение относится к способу получения катализатора, как определено выше или как применено в указанном способе, включающему обеспечение водного раствора предшественников никеля, выбранных из группы, состоящей из тетракарбонила никеля, нитратов никеля, бромидов никеля, хлоридов никеля, фторидов никеля, фосфатов никеля, сульфатов никеля, ацетилацетонатов никеля, ацетатов никеля, фумаратов никеля, глюконатов никеля, цитратов никеля, бензоатов никеля, малеатов никеля, оксалатов никеля, олеатов никеля, стеаратов никеля, комплексов никеля-аммония, тетракарбонила железа, пентакарбонила железа, нонакарбонила железа, нитратов железа, бромидов железа, хлоридов железа, фторидов железа, фосфатов железа, сульфатов железа, ацетилацетонатов железа, ацетатов железа, фумаратов железа, глюконатов железа, цитратов железа, бензоатов железа, малеатов железа, оксалатов железа, олеатов железа, стеаратов железа, стеаратов железа, стеаратов железа, комплексов железа-аммония,

тетракарбонила кобальта, пентакарбонила кобальта, нонакарбонила кобальта, нитратов кобальта, бромидов кобальта, хлоридов кобальта, фторидов кобальта, фосфатов кобальта, сульфатов кобальта, ацетилацетонатов кобальта, ацетатов кобальта, фумаратов кобальта, глюконатов кобальта, цитратов кобальта, бензоатов кобальта, малеатов кобальта, оксалатов кобальта, олеатов кобальта, стеаратов кобальта и комплексов кобальта-аммония.

В еще одном дополнительном аспекте в изобретении предложен способ производства водорода из потока газа, содержащего H_2S и необязательно NH_3 и/или CH_4 , включающий каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H_2 и S_2 с применением катализатора, как определено выше.

Изобретение также относится к установке, подходящей для проведения каталитического окислительного крекинга потока газа, содержащего H_2S , причем указанная установка содержит вход для потока кислого газа, содержащего H_2S , вход для содержащего кислород потока и реакционную зону каталитического окислительного крекинга, содержащую каталитический материал, подходящий для частичного окисления и крекинга H_2S , причем каталитический материал содержит один или более катализаторов, содержащих по меньшей мере один активный металл, выбранный из группы, состоящей из Fe, Co, Ni и их комбинаций, нанесенных на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия; причем катализатор предпочтительно соответствует приведенному выше определению.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 схематично представлен пример установки в соответствии с изобретением.

Подробное описание изобретения

Изобретение в широком смысле основано на распознавании разумной комбинации по меньшей мере одного каталитически активного металла, выбранного из группы, состоящей из никеля (Ni), железа (Fe), кобальта (Co) и их смесей, нанесенных на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия. Каталитическая композиция предпочтительно содержит Ni, более предпочтительно активный металл представляет собой Ni, т.е. единственным активным металлом являлся никель в любой подходящей форме, такой как сульфид.

Носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия, предположительно снижает склонность к спеканию. Неожиданно было обнаружено, что композиции изобретения способствуют снижению давления паров активной фазы, содержащей активный металл, предпочтительно в форме его сульфида, при желаемых условиях

реакции. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, полагают, что при снижении склонности к спеканию и/или снижении давления паров активной фазы улучшается термостабильность. В свою очередь полагают, что при более высокой термостабильности улучшается каталитическая эффективность, поскольку могут быть обеспечены более высокие степени конверсии. Кроме того, при более высокой термостабильности также возрастает срок службы катализаторов.

В другом аспекте катализаторы изобретения считаются преимущественными с точки зрения условий конца рабочего цикла. По сравнению с ранее описанными катализаторами, работающими в течение аналогичного периода времени, с помощью катализаторов изобретения можно снижать концентрацию аммиака на выходе из реактора. Или в альтернативном варианте осуществления, в котором используют ту же концентрацию аммиака, полученную с использованием ранее описанных катализаторов, новые катализаторы сохраняют стабильность в течение более длительного периода времени.

Следует понимать, что термин «нанесенный на носитель катализатор» относится к каталитической композиции, содержащей каталитически активную часть (т.е. частицы, которые либо активны, либо конвертированы в активную фазу *in situ*) и каталитически неактивную часть, причем каталитически неактивная часть (носитель) по существу составляет большую часть катализатора. Это отличает нанесенный на носитель катализатор от насыпного катализатора, в котором каталитически неактивная часть, как правило, незначительна. Таким образом, в нанесенном на носитель катализаторе каталитически неактивная часть обычно составляет более 50 мас.% каталитической композиции. Носитель предпочтительно составляет более 60 мас.%, более предпочтительно более 70 мас.% и наиболее предпочтительно более 80 мас.% всей каталитической композиции. В некоторых вариантах осуществления носитель составляет не более 90 мас.% всей композиции, более предпочтительно не более 87 мас.%, наиболее предпочтительно не более 83 мас.%.

Каталитически активная часть каталитической композиции содержит по меньшей мере один элемент 4 периода группы VIIIВ. В частности, активный металл выбран из группы, состоящей из Fe, Co и Ni. Металл, как правило, присутствует в виде частиц, диспергированных на носителе, в количестве по меньшей мере 1 мас.% и обычно до 50 мас.% каталитической композиции. Носитель содержит оксид алюминия, т.е. (Al_2O_3). Оксид алюминия может представлять собой, например, альфа-, тета- или гамма-глинозем. Кроме того, носитель содержит диоксид церия (CeO_2).

Носитель обычно содержит диоксид церия и оксид алюминия в массовом

соотношении для церия (т.е. $\frac{\text{масса диоксида церия}}{\text{масса диоксида церия} + \text{масса оксида алюминия}} \times 100\%$) от 2% до 50%, предпочтительно в соотношении от 5% до 40%, более предпочтительно от 10% до 30%.

Каталитически активный металл в форме его сульфида присутствует в композиции катализатора, как правило, в диапазоне от 1 до 40 мас.%, предпочтительно от 3 до 35 мас.%, более предпочтительно от 5 до 30 мас.%, наиболее предпочтительно от 8 до 25 мас.%, например 17 мас.% по сравнению с общей массой каталитической композиции, когда катализатор присутствует в виде порошка, или по сравнению с общей массой каталитического слоя, когда катализатор содержит механическую подложку.

В некоторых вариантах осуществления в соответствующую реакционную камеру можно загрузить несulfидированный катализатор, а активный металл можно sulfидировать путем выдерживания катализатора в потоке газа, подлежащего обработке, в течение определенного времени, предпочтительно от 3 до 12 часов, чтобы sulfировать активный металл и активировать катализатор.

Катализатор может состоять по существу из каталитической композиции, т.е. носителя, содержащего оксид алюминия и диоксид церия, а также содержащегося в нем активного металла. В таком случае катализатор по существу будет находиться в соответствующей форме, например порошка, сфер или гранул. Катализатор может также кроме каталитической композиции, содержащей носитель или подложку и активные металлы, содержать механическую несущую конструкцию, т.е. подложку.

Следует понимать, что такая подложка не составляет часть каталитической композиции, как определено выше, но является дополнением к ней. Подложка может представлять собой любую структуру, известную в данной области техники как подложка для катализаторов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения подложка может находиться в форме микросфер, пеллет, сфер, монолита с сотовой структурой или пеноматериалов с открытыми ячейками. Подложка может быть сформирована из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида кремния, диоксида титана, их смесей или любого другого подходящего материала, доступного в области каталитических подложек.

Если катализатор содержит подложку, на нее, как правило, наносят каталитическую композицию, состоящую из оксида алюминия, диоксида церия и по меньшей мере одного активного металла, как определено выше.

В предпочтительном варианте осуществления каталитически активный металл находится в форме его сульфида. Например, никель предпочтительно находится в форме сульфида никеля, железо предпочтительно находится в форме сульфида железа, а кобальт

предпочтительно находится в форме сульфида кобальта.

Каталитическая композиция изобретения может быть получена способом, известным специалисту в данной области техники. Приведена ссылка, например на публикацию *Catalyst Handbook*, M.V. Twigg (Ed.), Wolfe Publishing Ltd, 1989, а также на публикацию *Structured Catalysts And Reactors*, A. Cybulski and J.A. Moulijn (Eds.), Marcel Dekker Inc., 1998 — глава 21 (Transformation of a structured carrier into structured catalyst — трансформация структурированного носителя в структурированный катализатор), стр. 599–615.

Наиболее подходящим способом получают водный раствор предшественника и диспергируют этот раствор на материал носителя. Примеры никельсодержащих предшественников представляют собой неорганические и органические соли никеля, хелаты никеля, кластеры никеля, гидроксиды и оксигидроксиды никеля и металлоорганические комплексы никеля. Примерами таких соединений являются тетракарбонил никеля, нитраты никеля, бромиды никеля, хлориды никеля, фториды никеля, фосфаты никеля, сульфаты никеля, ацетилацетонаты никеля, ацетаты никеля, фумараты никеля, глюконаты никеля, цитраты никеля, бензоаты никеля, малеаты никеля, оксалаты никеля, олеаты никеля, стеараты никеля, комплексы никеля-аммония и т.п. В одном аспекте предшественники катализатора содержат по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из Ni(0), Ni(I), Ni(II), Ni(III) и Ni(IV). Предпочтительно применяют Ni(II). Примерами железосодержащих предшественников являются неорганические и органические соли железа, хелаты железа, кластеры железа, гидроксиды и оксигидроксиды железа, а также металлоорганические комплексы железа. Примерами таких соединений являются тетракарбонил железа, пентакарбонил железа, наонакарбонил железа, нитраты железа, бромиды железа, хлориды железа, фториды железа, фосфаты железа, сульфаты железа, ацетилацетонаты железа, ацетаты железа, фумараты железа, глюконаты железа, цитраты железа, бензоаты железа, малеаты железа, оксалаты железа, олеаты железа, стеараты железа, комплексы железа-аммония и т.п. В одном аспекте предшественники катализатора содержат по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из Fe(0), Fe(I), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Fe(V), Fe(VI) и Fe(VII). Предпочтительно использовать Fe(II) и/или Fe(III). Примерами кобальтсодержащих предшественников являются неорганические и органические соли кобальта, хелаты кобальта, кластеры кобальта, гидроксиды и оксигидроксиды кобальта и металлоорганические комплексы кобальта. Примерами таких соединений являются тетракарбонил кобальта, пентакарбонил кобальта, наонакарбонил кобальта, нитраты кобальта, бромиды кобальта, хлориды кобальта, фториды кобальта, фосфаты кобальта,

сульфаты кобальта, ацетилацетонаты кобальта, ацетаты кобальта, фумараты кобальта, глюконаты кобальта, цитраты кобальта, бензоаты кобальта, малеаты кобальта, оксалаты кобальта, олеаты кобальта, стеараты кобальта и комплексы кобальта и т.п. В одном аспекте предшественники катализатора содержат по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из Co(0), Co(I), Co(II), Co(III), Co(IV) и Co(V). Предпочтительно использовать Co(II). Предшественники катализатора могут дополнительно содержать органические лиганды или анионы, такие как ацетат, цитрат, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) или NTA (нитрилотриацетат).

В наиболее предпочтительном варианте осуществления носитель сначала прокаливают, а затем пропитывают раствором предшественника. Прокаливание предпочтительно выполняют при температуре выше 700°C, более предпочтительно — по меньшей мере 750°C, еще более предпочтительно — в диапазоне 750–1100°C, наиболее предпочтительно — в диапазоне 900–1100°C. Продолжительность процесса прокаливания при желаемой температуре предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 30 часов, более предпочтительно — в диапазоне от 13 до 30 часов. Процесс прокаливания предпочтительно проводят в изотермических условиях. Прокаливание предпочтительно осуществляют в присутствии кислорода, более предпочтительно на воздухе. После прокаливания на прокаленный носитель наносят катализатор из активного металла, как описано выше. Например, можно применять способ влажной пропитки или осаждение каталитического металла. Без ограничений, накладываемых какой-либо теорией, считается, что с помощью описанного выше прокаливания можно стабилизировать структуру катализатора. Таким образом, полученный катализатор особенно подходит для высоких температур, например 1100°C, применяемых в каталитическом окислительном крекинге. В данном варианте осуществления важно сначала провести стадию прокаливания для получения стабилизированного носителя, а затем нанести на нее каталитический металл. Полагают, что если провести процедуру в обратном порядке, каталитическая структура может измениться таким образом, что каталитический металл будет недоступен для каталитической реакции.

После осаждения активной фазы предпочтительно выполняют другую стадию прокаливания. В некоторых аспектах эту дополнительную стадию прокаливания можно проводить в тех же условиях и в соответствии с теми же процедурами, которые были упомянуты выше для первой стадии прокаливания.

Изобретение дополнительно относится к способу производства водорода из потока газа, содержащего H₂S, включающему каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H₂ и S₂, с помощью катализатора, как определено выше.

Следует подчеркнуть, что каталитический окислительный крекинг в соответствии с этим аспектом изобретения представляет собой принципиально иной процесс, отличающийся как от термической стадии, так и от каталитической стадии существующего процесса Клауса. В соответствии с вышеупомянутыми уравнениями реакции (1)–(5) процессы Клауса направлены на доведение вышеуказанной реакции (3) до практически полного завершения. Настоящее изобретение основано на разумном представлении об обеспечении процесса, основанного на побочных реакциях (4) и (5), и стимулировании этих реакций для производства водорода и серы из содержащего H_2S потока газа.

Процесс изобретения также принципиально отличается от недавних предложений Clark et al. Ссылки на публикации этих авторов основаны на теории прямого окисления H_2S с образованием водорода, воды и серы. При полученной конверсии можно не только избежать образования SO_2 , но и улучшить процесс конверсии H_2S и одновременного производства серы и H_2 .

В настоящем изобретении стадия каталитического окислительного крекинга (COC) заменяет термическую стадию процесса Клауса и/или как термическую стадию процесса Клауса, так и каталитические стадии процесса Клауса. Таким образом, процесс изобретения благоприятствует диссоциации H_2S и частичному окислению вместо полного окисления и реакции Клауса. Однако не исключается добавление термической стадии процесса Клауса и/или каталитической стадии процесса Клауса после стадии COC.

Каталитический окислительный крекинг проводят в одной или более реакционных зонах, предпочтительно расположенных в одной реакционной камере. В тексте настоящего документа термин «камера» может относиться к одной или более реакционным зонам. Реакционную камеру определяют как объем реактора с необязательным слоем катализатора. В одной реакционной камере находится только один тип катализатора. Как правило, реакционная камера является по существу цилиндрической, а поток реагента движется в осевом направлении. Если реакционная камера содержит слой катализатора, в осевом направлении потока газа может протекать одна или более реакций. В варианте осуществления, в котором протекает более одной реакции, профиль реакционной конверсии для одной реакции может отличаться от профиля для другой реакции. Иными словами, одна реакция может протекать, например, преимущественно в начале слоя катализатора, а другая реакция, например, может протекать по всей длине слоя катализатора.

Изобретение предоставляет специалисту в данной области объяснение, как проводить вышеупомянутые реакции (4) и (5). Благодаря факту, что поток газа

подвергают каталитическому окислительному крекингу, специалист в данной области четко понимает, как осуществлять этот процесс.

Как правило, катализатор будет традиционным образом обеспечен в слое катализатора, над которым пропускается поток очищаемого газа. Выбор типов слоев и их объемов прямо соответствует компетенции обычного специалиста в данной области техники.

Реакционную зону или зоны каталитического окислительного крекинга обеспечивают кислородом. Кислород предпочтительно обеспечивают в виде газа, более обогащенного кислородом по сравнению с воздухом. В качестве источника кислорода предпочтительно применяют поток кислородсодержащего газа, содержащий по меньшей мере 40 об.% кислорода, предпочтительно по меньшей мере 60 об.% кислорода. Более предпочтительно такой кислород обеспечивают в виде по существу чистого кислорода, а именно: от 90 об.% до 99 об.% кислорода или практически 100% в зависимости от доступного источника.

Применение обогащенного кислородом газа и предпочтительно чистого кислорода связано не только с оптимизацией процесса каталитического окислительного крекинга, но и с такими преимуществами, как исключение чрезмерно громоздкого оборудования, которое могло бы потребоваться с учетом наличия больших объемов инертного газа (азота). Более того, в контексте цели изобретения, которая помимо извлечения серы и снижения выбросов заключается в производстве водорода, будет полезно уменьшить и предпочтительно предотвратить присутствие азота в остаточном газе процесса.

Количество кислорода, подаваемого в реактор, выбирают таким образом, чтобы соотношение $\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ в сырье было выше типового значения, составляющего около 2 : 1. Соотношение $\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ в сырье должно предпочтительно находиться в диапазоне 2 : 1–6 : 1 или предпочтительно выше 2 : 1 и до 6 : 1, более предпочтительно в диапазоне 3 : 1–5 : 1, еще более предпочтительно в диапазоне 3,5 : 1–4,5 : 1, еще более предпочтительно в диапазоне 3,9 : 1–4,7 : 1, наиболее предпочтительно в диапазоне 4 : 1–4,5 : 1.

В предпочтительном варианте осуществления способа каталитического окислительного крекинга на основе соотношения $\text{H}_2\text{S} / \text{O}_2$ от 4 : 1 до 4,5 : 1, наиболее предпочтительно от 4,1 : 1 до 4,5 : 1, предпочтительные температуры реакции для одновременного осуществления крекинга и частичного окисления H_2S находятся в диапазоне 700–1300°C, предпочтительно в диапазоне 800–1300°C, более предпочтительно в диапазоне 950–1250°C. Наиболее предпочтительно использовать температуру в диапазоне 1050–1100°C.

В одном варианте осуществления молярное соотношение NH_3 / O_2 в сырье

составляет от 0,1 до 1,5. Предпочтительно молярное соотношение NH_3 / O_2 в сырье составляет 0,1–1,2, более предпочтительно — 0,1–1, наиболее предпочтительно — 0,3–1.

В одном варианте осуществления сырье (содержащий H_2S кислый газ и кислородсодержащий газ), подаваемое в реакционную зону или зоны каталитического окислительного крекинга, предварительно нагревают для повышения температуры реакции и для увеличения производства водорода и снижения образования SO_2 .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения содержащий H_2S кислый газ и кислородсодержащий газ смешивают в статическом смесителе непосредственно перед подачей в каталитический слой реакционной зоны или зон каталитического окислительного крекинга.

В одном варианте осуществления концентрация водорода в продукте на выходе из реакционной камеры (после резкого охлаждения) составляет по меньшей мере 3 об.%, предпочтительно по меньшей мере 5 об.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 7 об.%.

Следует отметить, что реакцию предпочтительно проводят в автотермическом режиме. Это относится к тому факту, что, хотя процесс является предпочтительно адиабатическим, фактически в ходе него осуществляется теплообмен, поскольку реакция окисления является экзотермической, а реакция крекинга является эндотермической, при этом тепло, образующееся при экзотермической реакции, используется в эндотермической реакции.

Во всех случаях полагают, что процесс изобретения за счет разумного выбора катализатора благоприятствует протеканию реакций (4) и (5), а не реакций (1) и (2), что приводит к снижению конверсии H_2S , но, с другой стороны, к производству значительно более высокого количества H_2 и существенному снижению образования SO_2 . При снижении конверсии H_2S возрастает скорость рециркуляции кислых газов от источника газа, содержащего H_2S (например, регенератора амина), в реакционную камеру по сравнению с традиционной установкой Клауса.

Процесс каталитического окислительного крекинга изобретения предназначен для снижения температуры с возможностью обеспечения необходимого равновесия реакции. В результате увеличивается выход водорода и сводится к минимуму образование SO_2 , что в свою очередь способствует сведению к минимуму потребления водорода в секции обработки остаточного газа для восстановления SO_2 в H_2S .

В реакционную зону предпочтительно отдельно подают содержащий H_2S кислый газ и кислородсодержащий газ и смешивают эти газы перед подачей в каталитический слой.

Газообразный продукт из реакционной камеры предпочтительно резко охлаждают, чтобы избежать рекомбинации H_2 и S_2 с образованием H_2S , а именно: протекания обратной реакции (4), за счет чего процесс становится субоптимальным с точки зрения общей конверсии. Это резкое охлаждение предпочтительно проводят по существу мгновенно. Резкое охлаждение предпочтительно осуществляют до температуры ниже 950°C , предпочтительно в диапазоне $600\text{--}850^\circ\text{C}$. Продолжительность нахождения в зоне резкого охлаждения предпочтительно должна быть как можно более короткой, обычно от 10 мс до 300 мс, предпочтительно от 10 мс до 100 мс, более предпочтительно от 10 мс до 50 мс.

За зоной резкого охлаждения (которая может представлять собой одну из зон реакционной камеры) предпочтительно следует котел-утилизатор отходящего тепла и конденсатор серы для охлаждения технологического газа и извлечения жидкой серы. Последнюю операцию предпочтительно осуществляют посредством поднимающегося пара высокого или среднего давления в котле-утилизаторе отходящего тепла и пара низкого или среднего давления в конденсаторе серы.

В одном варианте осуществления резкое охлаждение газообразного продукта на выходе из реакционной камеры происходит за счет смешивания с водой в конечной части реакционной камеры, и при этом смешивание газа с водой осуществляют с помощью распылителя воды в подходящей смесительной камере непосредственно под слоем катализатора. В наиболее предпочтительном варианте осуществления резкое охлаждение (т.е. быстрое охлаждение) выполняют в первой части двухзонного котла-утилизатора отходящего тепла. В этой зоне с короткими трубами газ, как правило, достигает температуры в диапазоне около $600\text{--}700^\circ\text{C}$, а во второй зоне с традиционными трубами он достигает температуры $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Хотя благодаря процессу изобретения существенно уменьшается образование SO_2 , некоторое количество SO_2 будет неизбежно образоваться в любом случае. Для удаления такого SO_2 в способе производства водорода и установке изобретения после стадии каталитического окислительного крекинга предпочтительно располагают секцию обработки остаточного газа (TGT). Секция TGT содержит, например, поглотитель. Секция TGT содержит, например, реактор гидрогенизации, например, расположенный перед (относительно потока газа) поглотителем. Например, часть (к примеру, около 10–15%) получаемого водорода расходуется на восстановление остаточного SO_2 до H_2S в реакторе гидрогенизации. В связи с гораздо более высоким содержанием водорода и гораздо более низким содержанием SO_2 по сравнению с традиционной установкой Клауса стадию восстановления в секции обработки остаточного газа можно выполнять без какого-либо

переброса водорода.

Остаточный газ предпочтительно предварительно нагревают и подают в реактор гидрогенизации. В этом случае SO_2 , а также другие остаточные соединения серы, такие как COS и CS_2 , конвертируют в H_2S , который затем удаляют. Такое удаление H_2S из остаточного газа после реактора гидрогенизации можно осуществлять традиционным способом, например путем отмывки газа обедненным аминовым раствором в поглотителе, таком как поглотитель TGT.

В одном варианте осуществления за стадией каталитического окислительного крекинга в способе и установке производства водорода изобретения следует одна каталитическая стадия процесса Клауса, предусматривающая применение промежуточного подогревателя газа, каталитического реактора Клауса и конденсатора серы (в указанном порядке по направлению потока газа) для конвертации большей части SO_2 в серу и сведения тем самым к минимуму потребления H_2 для восстановления SO_2 в секции обработки остаточного газа (TGT). В установке каталитическую стадию процесса Клауса, например, проводят после (относительно потока газа) зоны COC и перед (относительно потока газа) секцией TGT.

В одном варианте осуществления поток водорода, полученный из поглотителя TGT, направляется к границе установки (например, к конечным пользователям), например в установку, выбранную из группы, состоящей из установок гидроочистки, установок гидрокрекинга или установок гидродесульфуризации. Следует отметить, что композиция обогащенного водородом потока из верхней части поглотителя TGT может отличаться в зависимости от таких переменных, как качество сырья SRU (например, состав потока газа, содержащего H_2S , подаваемого в реакционную зону COC), конфигурация установки и условия эксплуатации, и может содержать остаточные количества или процентные доли H_2O , N_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS и CS_2 .

В предпочтительном варианте осуществления поток водорода, поступающий из поглотителя TGT (например, поток газа из верхней части поглотителя TGT), дополнительно очищают в секции очистки водорода (например, установке абсорбции при переменном давлении). Следует отметить, что состав обогащенного водородом потока из верхней части поглотителя TGT перед очисткой может отличаться в зависимости от таких переменных, как качество сырья SRU (например, состав потока газа, содержащего H_2S , подаваемого в реакцию COC), конфигурация установки и условия эксплуатации, и может содержать остаточные количества или процентные доли H_2O , N_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS и CS_2 .

Очищенный водород направляется к границе установки или, например, в одну или

более установок, выбранных из группы, состоящей из установок гидроочистки, установок гидрокрекинга или установок гидродесульфуризации.

Способ производства водорода необязательно включает стадию обеспечения потока газа, содержащего H_2S . Поток газа получают, например, из системы регенерации амина и/или из стриппера кислой воды. Способ необязательно включает стадию регенерации абсорбента на основе амина в системе регенерации амина, например путем нагревания, с обеспечением таким образом регенерированного абсорбента и потока газа, содержащего H_2S , причем поток газа, содержащий H_2S , подают в реакцию СОС.

Установка изобретения представляет собой, например, установку производства серы (SRU), например имеющую вход для потока газа, содержащего H_2S , соединенный со входом систем регенерации аминов и/или со стриппером кислой воды. Установка изобретения необязательно содержит системы регенерации амина и/или стриппер кислой воды, имеющий выход для потока газа, содержащего H_2S , соединенный со входом реакционной зоны каталитического окислительного крекинга. В некоторых вариантах осуществления установка содержит установку СОС, содержащую слой катализатора, содержащий катализатор СОС (имеющий каталитическую композицию, описанную в способе производства водорода), и установку резкого охлаждения, расположенную после реакционной камеры, и предпочтительно статический смеситель, расположенный перед реакционной камерой СОС. Статический смеситель имеет, например, один или более входов для потока газа, содержащего H_2S , и один или более входов для кислородсодержащего газа.

На фиг. 1 схематично представлен пример установки в соответствии с изобретением.

Стадия (3) СОС или секция (3) СОС включает установку (4) СОС, содержащую реакционную камеру (42) СОС, причем камера содержит слой катализатора с катализатором СОС, имеющим композицию, описанную в настоящем документе. Установка СОС дополнительно содержит котел-утилизатор (6) отходящего тепла для охлаждения, например резкого охлаждения, продукта реакции и поднимающегося пара; котел (6) представляет собой, например, кожухотрубный теплообменник. Установка (4) СОС дополнительно содержит предпочтительный статический смеситель (5), расположенный перед камерой СОС, для смешивания кислого газа с кислородсодержащим газом (41), причем кислый газ представляет собой, например, кислый газ (1) из одной или более установок регенерации амина и/или кислый газ (2) из одного или более стрипперов кислой воды. Стадия (3) СОС дополнительно содержит (первый) конденсатор (7) серы, например теплообменник, имеющий выход (8) для серы и

выход (14) для газа, который находится в сообщении по текучей среде со входом секции TGT, необязательно (как показано) через необязательную каталитическую стадию (12) процесса Клауса, в частности, с промежуточным подогревателем (9) этой стадии. Повторно нагретый газ подают в первый каталитический реактор (10) Клауса, выход которого соединен со вторым конденсатором (11) серы, который также имеет выход (8) для серы и выход (15) для газа, который подают в секцию (13) TGT.

Согласно иллюстрации, предпочтительная секция TGT содержит поглотитель (25), вход которого находится в сообщении по текучей среде с указанным выходом (14) для газа секции (3) СОС для удаления H_2S из потока газа из секции СОС или из необязательной секции Клауса. Секция TGT дополнительно предпочтительно содержит регенератор (27) для регенерации насыщенной абсорбирующей жидкости из поглотителя. Более предпочтительно секция (13) TGT содержит необязательный предварительный нагреватель (16) TGT, принимающий газ из необязательного второго конденсатора (11) серы или из первого конденсатора (7) серы, и имеет выход, соединенный с предпочтительным реактором (18) гидрогенизации, который необязательно содержит катализатор гидрогенизации и необязательно не имеет никакого входа для внешнего сырьевого H_2 . Реактор гидрогенизации имеет выход для газа, соединенный с необязательным котлом-утилизатором (19) отходящего тепла TGT, для охлаждения газа путем теплообмена, например с подпиточной водой для котла, который имеет выход, соединенный с башенным охладителем (20). В башенном охладителе (20) газ охлаждают путем циркуляции конденсата (21). В башенном охладителе имеется выход для газа в верхней части, который соединен со входом поглотителя (25), в котором, например, для абсорбции оставшегося H_2S в потоке газа циркулирует обедненный аминовый раствор (26). Поглотитель (25) имеет выход для газа (34) в верхней части, причем поток (34) газа обогащен водородом. Поток газа необязательно дополнительно очищают в установке (43) очистки, такой как установка адсорбции при переменном давлении, с получением потока (44) очищенного товарного водорода. Поглотитель (25) имеет выход (28) для абсорбирующей жидкости в нижней части, соединенный через насос (29) и теплообменник (30) с установкой регенерации (27) амина, в которой регенерацию раствора осуществляют, например, путем нагревания. Установка регенерации (27) амина представляет собой, например, колонну, выполненную с возможностью отгонки аминового раствора, и имеет, например, выход для газа (33) в верхней части, в которой газ подают, например, на стадию (3) СОС, и выход для регенерированного или обедненного аминового абсорбента, подаваемого в поглотитель (25), например через насос (31), через теплообменник (30) для теплообмена с насыщенным аминовым раствором и через

охладитель (32). Башенный охладитель (20) дополнительно имеет выход в нижней части для жидкости, например охлаждающей воды, которая частично рециркулирует, предпочтительно через насос (22) и охладитель (23), и которая частично (24) продувается и направляется к границе установки.

Регенератор (27), например, используют отдельно и дополнительно к установке регенерации амина, которая является источником кислого газа (1), или, например, регенератор (27) обрабатывает абсорбент из дополнительных поглотителей, отличных от поглотителя (25), или, например, поглотитель (25) используют не только для потока газа из охладителя (20) резкого охлаждения, но и для какого-либо магистрального источника кислого газа.

Общий источник или внешний источник кислого газа в способе и установке производства водорода изобретения представляет собой, например, процесс, в ходе которого образуется кислый газ, например процесс обработки природного газа или процесс очистки сырой нефти, или представляет собой, например, установку, в которой образуется кислый газ, такую как нефтеперерабатывающий завод, установка по переработке природного газа, установка газификации или установка синтеза газа. Процесс или установка, в которых образуется кислый газ, включают, например, удаление серосодержащих компонентов из потока, например природного газа и дымового газа, например, с применением абсорбции и десорбции, причем, например, десорбцию осуществляют с помощью установки регенерации амина, обеспечивающей кислый газ (1).

Способ производства водорода предпочтительно осуществляют на установке, описанной в настоящем документе. Предпочтения применительно к каталитической композиции и способу получения катализатора в равной степени применимы к катализатору, содержащемуся в слое катализатора установки и используемому в способе производства водорода.

Примеры

Изобретение далее будет проиллюстрировано со ссылками на нижеследующие примеры, не имеющие ограничительного характера.

Пример 1. Получение катализатора

Катализаторы на основе NiS с номинальной сульфидной нагрузкой в диапазоне от 9 мас.% до 25 мас.% были получены методом пропитки по влагоемкости носителя, содержащего оксид алюминия и диоксид церия.

В процедуре получения оксида церия, нанесенного на оксид алюминия, использовали водный раствор подходящей соли-предшественника в форме нитрата церия и Al_2O_3 в форме порошка. Носитель из Al_2O_3 предварительно обрабатывали при

температуре 600°C (10°C/мин) в течение 2 ч.

Для получения различных образцов водный раствор приемлемой соли церия в подходящей концентрации использовали для пропитки 10 г носителя. Этот раствор на полчаса помещали на пластину при перемешивании и нагревании до 100°C. После этого образцы сушили и прокаливали на воздухе при температуре 1100°C в течение периода времени в диапазоне от 15 до 30 часов.

Для пропитки никелем носителя из церия/оксида алюминия использовали водный раствор шестиводного азотнокислого никеля с молярной концентрацией в диапазоне 1–3 М. Кроме того, в этом случае раствор на полчаса наносили на пластину при нагревании до 100°C. После этого образцы сушили и прокаливали на воздухе при температуре 1100°C в течение 15 ч. После прокаливания катализаторы восстанавливали до желаемой гранулометрии и сульфидировали. Для такой процедуры поток газа, обогащенный H₂S в концентрации от 5 до 50 об.%, необходимо подавать в реактор во время нагрева с линейным изменением температуры от 2 °C/мин. до 40°C/мин. до температуры 800–1200°C в течение 1–8 часов.

В частности, сульфидирующую обработку проводили для лабораторных исследований в кварцевом реакторе, содержащем катализатор, подлежащий сульфированию. В частности, стадию активации осуществляли путем подачи газообразного потока, содержащего N₂ и H₂S, в концентрации 20 об.%, повышения температуры до 1000°C при скорости нагрева 20°C/мин в течение 2 ч. в изотермических условиях.

Пример 2. Лабораторное исследование катализатора

Лабораторный процесс включает проведение реакции H₂S с кислородом в субстехиометрическом соотношении с одновременным получением элементарной серы и водорода. Часть H₂S реагирует с кислородом в экзотермической реакции, в ходе которой выделяется тепло от непрореагировавшего H₂S для интенсивной эндотермической реакции.

В частности, для реакционного испытания в реактор загружают сульфированный катализатор массой ~ 3 г.

Реактор нагревают от температуры окружающей среды до 1000°C со скоростью 20°/мин в потоке, содержащем только азот. После достижения этого значения температуры реактор нагревают до температуры реакции (1050–1060°C) в присутствии потока сырья, содержащего: H₂S: 65% O₂: 17%, NH₃: 6% и N₂, а также следовые количества метана и CO₂. Время контакта варьируется между 0,5 и 2,2 секунд.

После испытания катализатора реактор охлаждают потоком, содержащим H₂S (20

об.%), от температуры реакции до 500°C, а затем охлаждают потоком азота до температуры окружающей среды.

Тестируемые каталитические композиции и полученные результаты приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Каталитические композиции; условия реакций; результаты лабораторных испытаний

№	Композиция	Темп. (°C)	H ₂ S конверсия (%)	Выход H ₂ (%)	Селективность SO ₂ (%)	Конц. SO ₂ на выходе (ч.м.д.)	Конц. NH ₃ на выходе (ч.м.д.)
A	17% NiS/ 5% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1050	41	4	1,2	1700	< 50
B	17% NiS/ 10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1020	41	3	0,25	750	< 50
C	17% NiS/ 25% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1050	37,5	1,7	0,05	120	< 50
D	9% NiS/ 15% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1050	37,2	3,4	0	0	< 75
E	17% NiS/15% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1070	44	7	0	0	< 50
F	25% NiS/15% CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1050	39	3	0	0	< 75

В некоторых из этих лабораторных экспериментов порошок, содержащий катализатор, загружают в реактор и за слоем катализатора помещают слой керамического волокна. Даже после продолжительного времени работы при высоких температурах слой керамического волокна не изменял цвет. Это указывает на то, что металл внутри каталитической композиции, как правило, мало способен переходить в газовую фазу при высокой температуре, поскольку изменение цвета слоя керамического волокна обычно объясняют миграцией металла с поверхности катализатора в газовую фазу.

И наоборот, в аналогичных испытаниях с использованием другого катализатора (содержащего сульфид железа и молибден, нанесенные на носитель, содержащий алюминий) цвет слоя керамического волокна изменился с белого на черный. Одновременно с этим цвет порошка катализатора изменился с черного на серый. Эти явления можно объяснить, если учесть низкую стабильность активных фаз на носителе из оксида алюминия при высоких температурах и при более неблагоприятных условиях конца рабочего цикла, из-за которых происходит миграция сульфидов металлов в слой керамического волокна.

Как сказано выше, в случае катализаторов изобретения это явление не наблюдалось. В одном аспекте это продемонстрировало более высокий уровень стабилизации сульфида никеля, промотированного диоксидом церия-оксидом алюминия, по сравнению с другими катализаторами. Таким образом, эти эксперименты показывают

более высокую термическую стабильность катализатора в соответствии с композициями изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор, подходящий для осуществления способа производства водорода из потока газа, содержащего H_2S , включающего каталитический окислительный крекинг потока газа с образованием H_2 и S_2 , причем катализатор содержит по меньшей мере один активный металл, выбранный из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля и их комбинаций, при этом указанный активный металл нанесен на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия, при условии, что активный металл не содержит $NiMo_6$.

2. Катализатор по п. 1, в котором единственным активным металлом является никель.

3. Катализатор по п. 1 или 2, в котором активный металл находится в форме его сульфида.

4. Катализатор по п. 3, в котором активный металл в форме его сульфида присутствует в катализаторе в диапазоне 1–40 мас.%, предпочтительно в диапазоне 3–35 мас.%;

при этом концентрации выражены в расчете на общую массу катализатора, когда катализатор представлен в виде порошка;

при этом концентрации выражены в расчете на общую массу каталитического слоя, когда катализатор содержит механическую подложку.

5. Катализатор по любому из пп. 1–4, в котором носитель содержит диоксид церия и оксид алюминия в массовом отношении диоксида церия к общему количеству диоксида церия и оксида алюминия (т.е.

$$\frac{\text{масса диоксида церия}}{\text{масса диоксида церия} + \text{масса оксида алюминия}} \times 100\% \quad \text{от} \quad 2\% \quad \text{до} \quad 50\%,$$

предпочтительно в соотношении от 5% до 40%, более предпочтительно от 10% до 30%.

6. Способ получения катализатора, который содержит по меньшей мере один активный металл, выбранный из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля и их комбинаций, при этом указанный активный металл нанесен на носитель, содержащий диоксид церия и оксид алюминия, где способ включает предоставление водного раствора предшественников активного металла, выбранных из группы, состоящей из тетракарбонила никеля, нитратов никеля, бромидов никеля, хлоридов никеля, фторидов никеля, фосфатов никеля, сульфатов никеля, ацетилацетонатов никеля, ацетатов никеля, фумаратов никеля, глюконатов никеля, цитратов никеля, бензоатов никеля, малеатов никеля, оксалатов никеля, олеатов никеля, стеаратов никеля, комплексов никеля-аммония, тетракарбонила железа, пентакарбонила железа, нонакарбонила железа, нитратов железа,

бромидов железа, хлоридов железа, фторидов железа, фосфатов железа, сульфатов железа, ацетилацетонатов железа, ацетатов железа, фумаратов железа, глюконатов железа, цитратов железа, бензоатов железа, малеатов железа, оксалатов железа, олеатов железа, стеаратов железа, комплексов железа-аммония, тетракарбонила кобальта, пентакарбонила кобальта, нонакарбонила кобальта, нитратов кобальта, бромидов кобальта, хлоридов кобальта, фторидов кобальта, фосфатов кобальта, сульфатов кобальта, ацетилацетонатов кобальта, ацетатов кобальта, фумаратов кобальта, глюконатов кобальта, цитратов кобальта, бензоатов кобальта, малеатов кобальта, оксалатов кобальта, олеатов кобальта, стеаратов кобальта и комплексов кобальта-аммония, и диспергирование раствора на носителе, содержащем диоксид церия и оксид алюминия, предпочтительно содержащем диоксид церия и оксид алюминия в массовом отношении диоксида церия к общему количеству диоксида церия и оксида алюминия, (т.е.

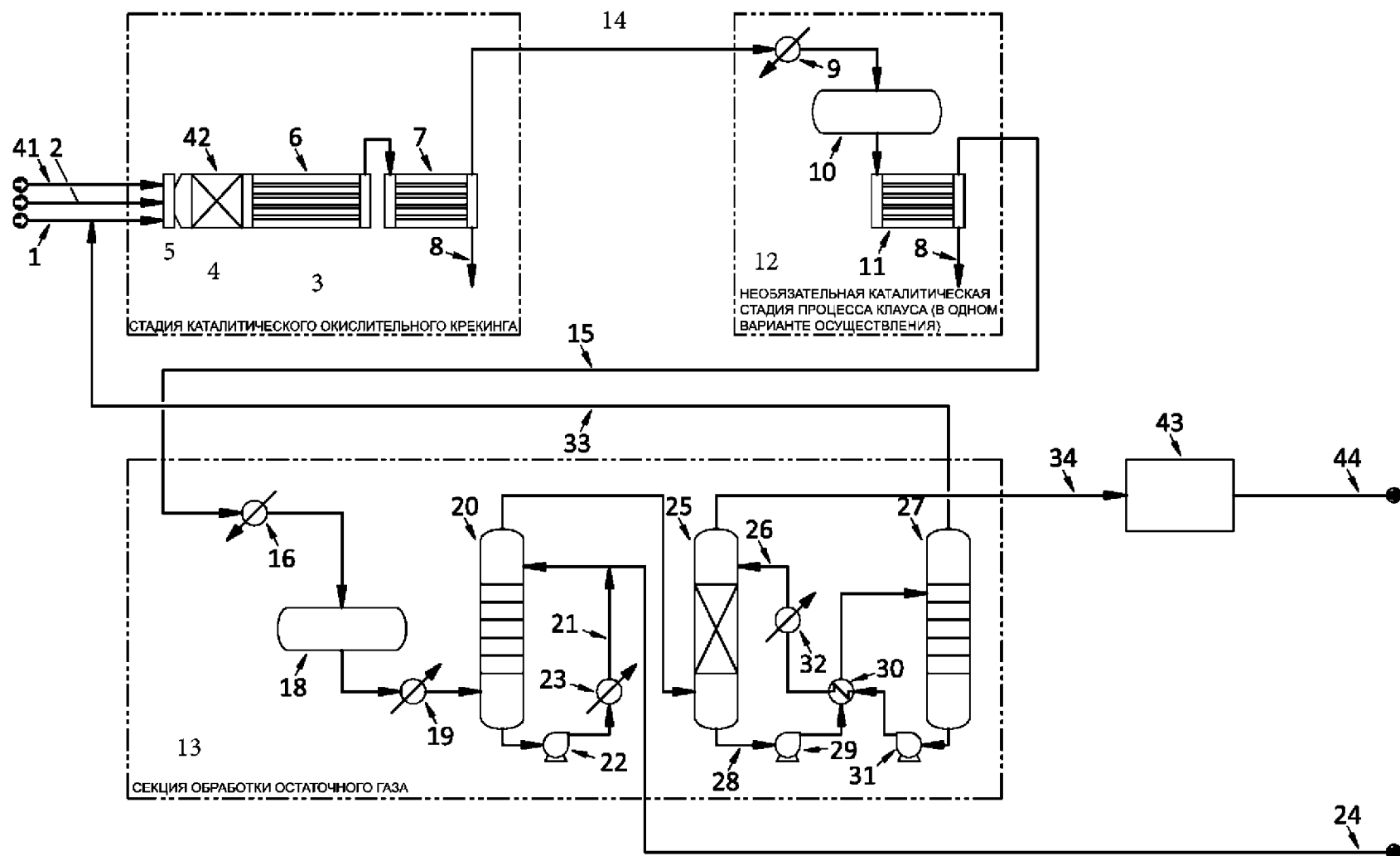
$$\frac{\text{масса диоксида церия}}{\text{масса диоксида церия} + \text{масса оксида алюминия}} \times 100\% \quad) \quad \text{от } 2\% \quad \text{до } 50\%,$$

предпочтительно в соотношении от 5% до 40%, более предпочтительно от 10% до 30%.

7. Способ по п. 6, в котором перед диспергированием раствора на носителе носитель прокаливают при температуре выше 700°C.

8. Способ по п. 6 или 7, в котором перед диспергированием раствора на носителе носитель прокаливают при температуре от 900°C до 1100°C в течение периода времени в диапазоне от 13 до 30 часов.

9. Способ по п. 7 или 8, в котором после осаждения активного металла выполняют дополнительное прокаливание при температуре выше 700°C, предпочтительно от 900°C до 1100°C.



Фиг. 1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P117278PC00	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/NL2019/050370	International filing date (<i>day/month/year</i>) 17 June 2019 (17-06-2019)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 15 June 2018 (15-06-2018)
Applicant STAMICARBON B.V. ACTING UNDER THE NAME OF MT...		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6**bis**(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 1
☐ as suggested by the applicant
☒ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/NL2019/050370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J37/08 B01J37/20 B01J21/04 B01J23/755 B01J23/83
 B01J37/00 B01J37/02 B01D53/86 C01B17/04

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIRÁTOVÁ KVETA ET AL: "Hydrodesulfurization activities of NiMo catalysts supported on mechanochemically prepared Al-Ce mixed oxides", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS / DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, vol. 37, no. 2, 5 February 2016 (2016-02-05), pages 258-267, XP029409994, ISSN: 1872-2067, DOI: 10.1016/S1872-2067(15)61016-6	13-25
A	tables	1-12
X	US 2017/266636 A1 (FUKASAWA TAKAYUKI [JP] ET AL) 21 September 2017 (2017-09-21)	13
A	paragraphs [0052] - [0062]; example 1; tables	1-12, 14-25
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2019

Date of mailing of the international search report

15/11/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Cauwer, Robby

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2019/050370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 2 944 367 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 18 November 2015 (2015-11-18) examples -----	13 1-12, 14-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2019/050370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017266636	A1	21-09-2017	NONE
EP 2944367	A1	18-11-2015	NONE