

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202390143 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.04.20

(22) Дата подачи заявки  
2021.06.23

(51) Int. Cl. *B01J 23/755* (2006.01)  
*B01J 23/94* (2006.01)  
*B01J 25/04* (2006.01)  
*B01J 38/60* (2006.01)  
*B01J 38/62* (2006.01)  
*C01B 3/00* (2006.01)  
*C01B 32/40* (2017.01)  
*B01J 35/00* (2006.01)  
*B01J 37/06* (2006.01)

---

(54) ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

---

(31) 20184275.4

(32) 2020.07.06

(33) EP

(86) PCT/EP2021/067141

(87) WO 2022/008248 2022.01.13

(71) Заявитель:  
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:

Хильдтофт Энс Хенрик (DK)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

---

(57) Изобретение относится к способу восстановления каталитической активности отработанного катализатора, содержащего никель на огнеупорной оксидной подложке, при этом указанный способ включает этапы взаимодействия отработанного катализатора с раствором азотной кислоты, термическую обработку отработанного катализатора, кальцинирование и восстановление катализатора.

---

A1

202390143

202390143

A1

## **Восстановление каталитической активности отработанного катализатора**

### **ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к способу восстановления каталитической активности отработанного катализатора, например, частичного восстановления каталитической активности отработанного катализатора, в частности, отработанного катализатора парового риформинга, содержащего никель на огнеупорной подложке, например, отработанного катализатора парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20% от массы оксида алюминия. Изобретение также относится к способу парового риформинга, в рамках которого используют регенерированный катализатор, подготовленный в соответствии с указанным способом.

### **ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

Обычно, для получения синтетического газа, т.е. газа, который насыщен водородом и/или монооксидом углерода, требуется использовать катализатор парового риформинга метана, который представляет собой неподвижный слой в составе установки парового риформинга метана, более конкретно неподвижный слой в составе труб внутри установки риформинга. Использованный катализатор как правило в качестве активного металла содержит никель, который расположен на подложке из огнеупорного оксида, такого как окись алюминия.

На сегодняшний момент это задача заказчика или оператора производственного объекта определиться с тем, что делать с никелевым катализатором риформинга, который уже был использован в промышленном паровом риформинге, т.е. с отработанным никелевым катализатором риформинга. Отработанный катализатор можно отправить на переработку для выделения из него никеля или иных ценных металлов либо утилизировать в качестве отходов. В рамках поставок катализаторов, а также сопутствующего обслуживания клиентов целесообразно предлагать вариант восстановления отработанного катализатора. Для отработанных никелевых катализаторов характерно спекание кристаллитов никеля, что приводит к потере способности адсорбировать серу, а также потере активности т.е. каталитической активности.

Технология применения азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) для удаления и экстракции металлов в рамках катализатора известна уже не первое десятилетие; тем не менее, специалисты редко занимаются частными вопросам крупности кристаллитов никеля, повторной дисперсии и спекания, а также вопросами восстановления активности катализатора.

US 6,896,868 раскрывает способ регенерации и реактивации катализатора синтетического газа, обусловленный спеканием и деактивацией катализатора в способе производства синтетического газа в реакторе частичного окисления, а также предполагает применение технологии повторного диспергирования газа.

EP 0,624,400 рассматривается вопрос увеличения содержания никеля в кристаллитах в составе катализатора парового риформинга и агломерации частиц катализатора в рамках способа получения псевдооживленного слоя, в том числе окисление в воздушной среде под действием высоких температур и промывкой азотной кислотой. Азотную кислоту используют для удаления поверхностных загрязнений, таких как бор, кальций, кремний и натрий, позволяя, таким образом, уменьшать агломерацию частиц катализатора.

US 7,956,000 описывает способ активации катализатора гидроочистки, содержащего оксид металла VIB группы, а также оксид металла VII группы, предусматривающий взаимодействие катализатора с органической кислотой, как, например, лимонная кислота, и органической добавкой, такой как полиэтиленгликоль или глицерин.

CN 103506122 A описывает способ рециклирования отработанного катализатора парового риформинга, содержащего никель, путем обеспечения его взаимодействия с разбавленным раствором азотной кислоты, например, 5% или 10%  $\text{HNO}_3$  для получения раствора суспензии. После высушивания добавляют другие соединения, окончательно высушивают при температуре  $120^\circ\text{C}$  и осуществляют кальцинирование при  $600^\circ\text{C}$ . Данный способ используют для получения новых однотипных катализаторов путем переработки отработанного катализатора в составе сырья для приготовления нового катализатора; соответственно, отработанный катализатор предварительно измельчают (превращают в порошок) с тем, чтобы его можно было использовать при приготовлении нового катализатора.

Подобным образом, CN 108067242 А описывает способ регенерации катализатора гидрогенизации, содержащего никель, при котором отработанный катализатор сначала измельчают и обеспечивают его взаимодействие с кислотным раствором, состоящим из разбавленной азотной кислоты (30%) и фосфорной кислоты (85% концентрации), а также органической кислоты, содержащей менее 10 атомов углерода, предпочтительно винной кислоты, при этом нагревая до температуры 90°C. Полученную суспензию далее смешивают с оксидом алюминия, сушат при 110°C и кальцинируют. Таким образом, отработанный катализатор после измельчения используют для получения нового катализатора гидрогенизации.

### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Было обнаружено, что в результате обработки отработанного катализатора азотной кислотой, в частности, концентрированной азотной кислотой, и, в некоторых случаях, одной или более органическими кислотами в качестве промоторов, появляется возможность простым способом повторно диспергировать никель, т.е. получить кристаллиты меньшей крупности и, таким образом, добиться увеличения способности адсорбировать серу и активности, при этом сохраняя до 30 - 50% или даже более, например, 70 - 80% и даже 100% исходной активности и/или способности адсорбировать серу. Указанная проблема не имеет решений за исключением покупки нового катализатора, т.е. свежего катализатора. Отработанный катализатор предоставлен в виде таблеток, гранул или в виде структурированного катализатора.

Соответственно, первым аспектом изобретения предусмотрен способ восстановления каталитической активности отработанного катализатора, содержащего никель, при этом указанный отработанный катализатор представляет собой:

(а) отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, а подложка представляет собой оксид, в состав которого входит алюминий, цирконий, магний, кальций, лантан, иттрий и/или церий, и причем отработанный катализатор представлен в виде таблеток или гранул,

или

(b) отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, при этом указанный отработанный катализатор парового риформинга представляет собой структурированный катализатор с макроскопической структурой, причем указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично огнеупорной подложкой, металлический материал в которой предпочтительно представляет собой сплав, содержащий Fe, Cr и Al, подложка предпочтительно представляет собой оксид циркония ( $ZrO_2$ ); при этом указанный способ включает исключительно следующие этапы:

i) обеспечение взаимодействия отработанного катализатора с раствором азотной кислоты, который содержит, по меньшей мере, 60 мас.%  $HNO_3$ , например, 65 мас.%  $HNO_3$  или выше, и добавление одной или более органических кислот;

ii) термическая обработка отработанного катализатора при подходящей температуре для реакции никеля с азотной кислотой, при этом указанная подходящая температура находится в диапазоне 50 - 100°C, и последующая сушка катализатора при температуре 100 - 125°C;

iii) кальцинирование и восстановление катализатора, при котором этап кальцинирования осуществляют на воздухе при температуре 500 - 1300°C в течение 1 - 4 часов, а этап восстановления осуществляют в присутствии водорода при температуре 400 - 600°C в течение 2 - 4 часов.

Таким образом, получают обновленный катализатор.

За счет вышеуказанной комбинации свойств теперь можно надлежащим образом восстановить активность отработанного катализатора путем повторного диспергирования никеля без экстракции или удаления металлического никеля, как это часто предполагалось в соответствии с известным уровнем техники. Таким образом, появляется возможность надлежащим образом восстановить активность отработанных катализаторов для повторного использования, например, до 30 - 80%, как например, 30 - 50% или 70 - 80% первоначальной активности.

Способ включает этап сушки катализатора после указанной термообработки и перед кальцинированием.

Этап взаимодействия предпочтительно представляет собой пропитку, например, посредством погружения отработанного катализатора в избыточный объем жидкости.

При взаимодействии с азотной кислотой происходит следующая реакция восстановления:



После завершения реакции отработанный катализатор при необходимости сушат, кальцинируют и восстанавливают. Таким образом, часть крупных спеченных частиц никеля, присутствующих в отработанном катализаторе, растворяется и повторно диспергируется в процессе кальцинирования и восстановления, позволяя, таким образом, восстановить часть активности и способности адсорбировать серу, т.е. обеспечить восстановление каталитической активности.

Раствор азотной кислоты содержит, по меньшей мере, 60 мас.%  $\text{HNO}_3$ , например, 65 мас.%  $\text{HNO}_3$  или выше, например, 70, 80 или 90 мас.%  $\text{HNO}_3$ . При указанных концентрациях раствор азотной кислоты считается раствором концентрированной азотной кислоты и является особенно подходящим, так как время и температура реакции восстановления могут быть уменьшены по сравнению с разбавленной азотной кислотой, т.е. при концентрациях ниже 60 мас.%  $\text{HNO}_3$ , в частности, ниже 50 мас.%  $\text{HNO}_3$ .

В варианте осуществления по первому аспекту изобретения способ включает в себя добавление одной или более органических кислот, предпочтительно к раствору азотной кислоты, при этом указанная кислота или несколько органических кислот предпочтительно выбирают из группы: 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота, 2-гидроксипропановая кислота, этандиовая кислота, пропандиовая кислота, 1,4-бутандиовая кислота, 1,3-пропандикарбоновая кислота и 2-аминопентандиовая кислота. Также предусмотрены сочетания указанных органических кислот. Добавление органической кислоты позволяет еще больше увеличить дисперсию, т.е. обеспечивает более высокую активность и способность адсорбировать серу. Эффект промотора, который органическая кислота оказывает на размер частиц никеля, является весьма неожиданным, поскольку, несмотря на увеличение крупности частиц никеля, захват частиц серы существенно возрастает. В частности, когда добавление органической кислоты выполняется в сочетании с описанными ниже повторяющимися этапами, восстановление до 100% первоначальной активности и/или способности адсорбировать серу происходит еще проще.

Содержание одной или более органических кислот в растворе азотной кислоты составляет 40 мас.% или менее, например, 30 мас.%, 20 мас.%, 10 мас.% или 5 мас.%.

Добавление одной или более органических кислот к раствору азотной кислоты дает более простой и эффективный способ, поскольку получение азотной кислоты и органической кислоты может происходить в рамках одного единственного этапа. В другом варианте осуществления одну или более органических кислот добавляют отдельно из раствора азотной кислоты, например, путем добавления органической кислоты после реакции восстановления азотной кислотой.

По тексту настоящей заявки органическая кислота представляет собой соединение, содержащее, по меньшей мере, одну карбоксильную группу (COOH). Органическая кислота также может представлять собой аминокислоту, такую как 2-аминопентандиовая кислота.

В другом варианте осуществления по первому аспекту изобретения не предусмотрено добавление органических добавок, т.е. отработанный катализатор взаимодействует с азотной кислотой и одной или более органическими кислотами, без учета использования органических добавок, таких как спирты, например, алифатические спирты.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения раствор азотной кислоты свободен от, т.е. не содержит других неорганических кислот, таких как фосфорная кислота. Другими словами, единственной неорганической кислотой (минеральной кислотой) в растворе азотной кислоты является азотная кислота.

Отработанный катализатор (а) представлен в виде таблеток или гранул, как, например, полые или твердые экструдаты. Таблетки или гранулы имеют предпочтительно сферическую, продолговатую, цилиндрическую, многолепестковую, кольцеобразную форму или форму, которая является сочетанием вышеизложенного. По тексту настоящей заявки выражение «представлен в виде таблеток или гранул» означает, что подачу и обработку отработанного катализатора осуществляют в соответствии со способом изобретения в виде таблеток или гранул. Также следует понимать, что указанные

катализаторы имеют размеры, которые четко видны невооруженным глазом, без устройств для увеличения; например, катализатор цилиндрической формы со сквозными отверстиями обычно имеет высоту порядка 20 мм, диаметр 13 мм и диаметр сквозных отверстий порядка 4 мм.

Соответственно, отработанный катализатор проходит этап измельчения или истирания для целей взаимодействия с раствором азотной кислоты. Форма отработанного катализатора сохраняется в случае со способом регенерации, т.е. восстановления.

В варианте осуществления по первому аспекту изобретения отработанный катализатор представляет собой отработанный катализатор парового риформинга, в котором содержание никеля составляет 5 - 20 мас.% Ni, например, 8 - 16 мас.% Ni, а в состав подложки входит окись алюминия. В соответствии с частным вариантом осуществления подложка представляет собой окись алюминия. В еще одном частном варианте осуществления подложка представляет собой алюминиево-магниевую шпинель ( $MgAl_2O_4$ ). В другом частном варианте осуществления подложка содержит одну или несколько фаз алюмината кальция. Предпочтительно, по меньшей мере, одна из фаз алюмината кальция представляет собой гибонит ( $CaAl_{12}O_{19}$ ).

Отработанный катализатор (b) представлен в виде структурированного катализатора, в частности, структурированного катализатора с макроскопической структурой, при этом указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично, обеспечивает стабильность огнеупорной оксидной подложки. Например, структурированный катализатор может содержать множество макроскопических структур, при этом каждая макроскопическая структура образована металлическим материалом, который, по меньшей мере, частично, является совместимым с указанной огнеупорной оксидной подложкой.

Таким образом, структурированный катализатор может содержать макроскопическую структуру электропроводящего материала. На указанную макроскопическую структуру нанесен огнеупорный оксид т.е. керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала, такого как никель. Термин «макроскопическая структура с возможностью нанесения керамического

покрытия» означает, что, по меньшей мере, часть поверхности макроскопической структуры покрыта керамическим материалом. Таким образом, указанный термин не означает, что вся поверхность макроскопической структуры покрыта керамическим материалом. Покрытие представляет собой керамический материал с порами в структуре, что позволяет наносить каталитически активный материал на покрытие и внутри него. Керамическое покрытие может представлять собой, например, оксид, содержащий Al, Zr, Mg, Ce и/или Ca. Покрытие может представлять собой, например, оксид циркония ( $ZrO_2$ ). Другие примеры включают в себя алюминат кальция или магнево-алюминиевую шпинель. Такое керамическое покрытие может содержать дополнительные элементы, такие как La, Y, Ti, K или их сочетания.

Отработанный катализатор представляет собой структурированный катализатор, в составе которого металлический материал – это сплав, содержащий Fe, Cr и Al (также известный как кантал), а подложкой является оксид циркония ( $ZrO_2$ ).

По тексту настоящей заявки термин «макроскопическая структура» означает элемент макроскопической структуры любой соответствующей формы, которая обеспечивает большую геометрическую площадь поверхности. Материал макроскопической структуры может быть пористым, либо макроскопическая структура может быть твердой. Термин «макроскопический» в словосочетании «макроскопическая структура» означает, что структура достаточно велика, чтобы ее можно было увидеть невооруженным глазом без увеличительных устройств. Как правило, макроскопическая структура имеет размеры в диапазоне от десятков сантиметров до даже нескольких метров. Неограничивающими примерами макроскопических структур являются, например, монолиты. Такие монолиты могут быть элементами с прямыми каналами, а также элементами с поперечным расположением гофров. Возможны и другие геометрические формы указанных элементов. Соответственно, в одном из вариантов осуществления макроскопическая структура представляет собой монолит.

Нанесение указанной огнеупорной оксидной подложки на макроскопическую структуру может быть выполнено с использованием протравной грунтовки. Протравная грунтовка металлического материала является известной технологией, ее описание приведено в работе, например, Cybulski, A.,

and Moulijn, J. A., «Структурированные катализаторы и реакторы» (Structured catalysts and reactors), Marcel Dekker, Inc, New York, 1998, Глава 3, а также в приведенных там ссылках.

Металлический материал может представлять собой сплав, содержащий одно или более веществ из группы, включающей в себя Fe, Cr, Al, Co, Ni, Zr, Cu, Ti, Mn и Si. Таким образом, металлический материал, который представляет собой сплав, содержащий Fe, Cr и Al, дополнительно может содержать Co, Ni, Zr, Cu, Ti, Mn, и Si или их комбинации.

Использование структурированных катализаторов позволяет разработать другой каталитический механизм, такой как перенос тепла или подача тепла в слой катализатора. В одном варианте осуществления такой структурированный катализатор используют для парового риформинга с электрическим нагревом, как известно, например, из Wismann et al, Science 2019: Том 364, выпуск 6442, стр. 756-759, или заявок заявителя WO2019/228798, WO2019/228795 или WO 2019/228797.

В том, что касается отработанного катализатора (a), то отработанный катализатор (b), т.е. структурированный катализатор, имеющий макроскопическую структуру, не проходит этап измельчения или истирания для взаимодействия с раствором азотной кислоты. В процессе регенерации т.е. восстановления макроскопическая структура сохраняется (способ восстановления каталитической активности в соответствии с изобретением, как указано выше).

Соответственно, в варианте осуществления по первому аспекту изобретения таблетки или гранулы отработанного катализатора (a) имеют сферическую, продолговатую, цилиндрическую, многолепестковую, кольцеобразную форму или любую их комбинацию; макроскопическая структура отработанного катализатора (b) представляет собой монолит; и форма отработанного катализатора (a) или макроскопическая структура отработанного катализатора (b) сохраняется в ходе осуществления указанного выше способа регенерации, т.е. восстановления.

Ввиду того, что форма или структура отработанного катализатора в способе регенерации сохраняется, порядок работы не вызывает сложностей, поскольку отсутствует необходимость измельчать отработанный катализатор, преобразовав его, таким образом, в сырье, используемое на последующих этапах технологического процесса в рамках технологической установки и/или в

производства нового катализатора. Фактически, производства катализаторов расположены в разных регионах, т.е. странах, отличных от той, на территории которой расположен производственный объект, где выполняется паровой риформинг. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением, восстановленный катализатор в рамках эксплуатационного объекта надлежащим образом используют в сочетании со свежим катализатором парового риформинга, который также предоставлен, например, в виде таблеток или гранул. Таким образом, следует понимать, что восстановленный катализатор не доставляется на производство катализаторов для последующего смешивания со свежим катализатором парового риформинга, как, например, предусмотрено указанными выше заявками CN 103506122 A и CN 108067242, для получения указанным образом нового катализатора, который затем необходимо будет доставить на эксплуатационный объект, где фактически выполняется паровой риформинг.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ включает повторение этапов взаимодействия и термической обработки, по меньшей мере, один раз перед указанными выше этапами кальцинирования или сушки. Соответственно, этап взаимодействия (этап i) и термической обработки на этапе ii) осуществляют повторно, по меньшей мере, один раз перед указанными этапами сушки или кальцинирования. Таким образом, восстановление отработанного катализатора посредством обеспечения указанного взаимодействия с раствором азотной кислоты и последующие этапы термической обработки, например, осуществляют дважды, т.е. путем кальцинирования после первого восстановления, либо просто сушки после первого восстановления, тем самым обеспечивая более высокий уровень повторного диспергирования никеля и восстанавливая исходную активность и/или способность адсорбции серы до 100%.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения никель является единственным каталитически активным элементом в составе отработанного катализатора.

Описанная выше реакция восстановления также подходит для отработанных катализаторов, которые содержат никель в виде оксидов, например, NiO. Таким образом, в варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения никель отработанном катализаторе представлен в форме оксида.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап взаимодействия с раствором азотной кислоты реализуется при комнатной температуре, т.е. 20 - 25°C. Продолжительность, например, составляет 1 - 5 мин. В другом варианте отработанный катализатор подвергают термической обработке при 70 - 80°C, например, 75°C, в течение, по меньшей мере, 10 мин., например, 10 - 120 мин., например, 15, 30 или 60 мин.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап сушки проводят при 110°C.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап кальцинирования проводят на воздухе при температуре 400 - 500°C, например, 450°C, в течение 1 - 2 часов, а этап восстановления осуществляют в присутствии водорода при температуре 500 - 550°C, например, 525°C в течение 2 - 4 часов. После сушки высушенные таблетки или гранулы катализатора кальцинируют с тем, чтобы обеспечить разложение соли никеля или соли любого другого металла до оксидов, после чего оксид металла восстанавливают до его металлической формы для получения активного катализатора парового риформинга. То же самое относится к обработке структурированного катализатора, содержащего макроскопическая структура.

Отработанный катализатор, например, в гранулах (отработанный катализатор (а)), взаимодействует, например, в течение одной минуты с раствором  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 65 мас.%, а также к раствору добавляется органическая кислота; после этого его подвергают термической обработке при температуре 75°C в течение 10 минут или более, например, 15 минут. После гранулы сушат при температуре 110°C и, наконец, кальцинируют и восстанавливают, как указано выше.

В соответствии со вторым аспектом изобретения также предусмотрен способ получения газа, богатого водородом и/или монооксидом углерода, т.е. синтез-газа, путем парового риформинга углеводородного сырья, при этом указанный способ включает этап взаимодействия при температуре 450 - 1100°C углеводородного сырья, такого как природный газ и пар с:

- неподвижным слоем катализатора парового риформинга, содержащим никель на огнеупорной оксидной подложке, при этом указанный неподвижный слой катализатора парового риформинга содержит загрузочную смесь из:

свежего катализатора парового риформинга и восстановленного катализатора, приготовленного из отработанного катализатора (а) согласно первому аспекту изобретения;

или

- катализатором парового риформинга, содержащим никель, при этом указанный катализатор парового риформинга представляет собой загрузочную смесь из:

свежего структурированного катализатора, содержащего макроскопическую структуру, причем указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично обеспечивает стабильность огнеупорной оксидной подложки, а также восстановленного катализатора, приготовленного из отработанного катализатора (b) согласно первому аспекту изобретения.

Соответственно, как и согласно первому аспекту осуществления изобретения, отработанный катализатор (а) представляет собой отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, а подложка представляет собой оксид, в состав которого входит алюминий, цирконий, магний, кальций, лантан, иттрий и/или церий, и причем отработанный катализатор представлен в виде таблеток или гранул. Отработанный катализатор (b) представляет собой отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, и который представляет собой структурированный катализатор с макроскопической структурой, при этом указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично огнеупорной подложкой, металлический материал в которой предпочтительно представляет собой сплав, содержащий Fe, Cr и Al, при этом подложка предпочтительно представляет собой оксид циркония ( $ZrO_2$ );

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения при работе с отработанным катализатором (а) загрузочная смесь представлена в форме таблеток или гранул, например, в виде свежего катализатора парового риформинга и восстановленного катализатора в виде таблеток или гранул.

Несмотря на «разбавление» свежего катализатора восстановленным катализатором, обладающим, например, меньшей каталитической активностью,

использование восстановленного катализатора как части загрузочной смеси катализатора парового риформинга в установке парового риформинга метана дает несколько преимуществ. Например, заказчик или оператор объекта получает определенную гибкость в части поставок катализатора, и вместо закупки свежего катализатора, в ряде случаев может использоваться восстановленный катализатор, например, в трубах парового риформинга установки парового риформинга, например, в случае с трубчатым реактором риформинга.

Используемый по тексту настоящей заявки термин «загрузочная смесь» означает смесь свежего катализатора парового риформинга, т.е. нового катализатора, который ранее не использовался в паровом риформинге, и восстановленного катализатора, приготовленного, т.е. полученного в соответствии с первым аспектом изобретения, который, соответственно, уже использовался в паровом риформинге. Новый катализатор, как правило, поставляется извне, поскольку его приходится доставлять с объекта производителя катализатора, в то время как восстановленный катализатор доступен внутри объекта, так как его получают способом регенерации.

Опять же, ввиду того, что форма или структура отработанного катализатора в процессе регенерации сохраняется, порядок работы не вызывает сложностей, поскольку отсутствует необходимость измельчать отработанный катализатор, преобразовав его, таким образом, в сырье, используемое на последующих этапах технологического процесса в рамках технологической установки и/или при производстве нового катализатора. Как уже указывалось выше, производства катализаторов расположены в разных регионах, т.е. странах, отличных от той, на территории которой расположен производственный объект, где выполняется паровой риформинг. В соответствии с настоящим изобретением восстановленный катализатор в рамках эксплуатационного объекта надлежащим образом используют в сочетании со свежим катализатором парового риформинга. Таким образом, следует понимать, что восстановленный катализатор по сути смешивается со свежим катализатором парового риформинга, как, например, предусмотрено указанными выше заявками CN 103506122 А и CN 108067242, для получения указанным образом нового катализатора, который затем необходимо будет доставить на эксплуатационный объект. Соответственно, загрузочная смесь по настоящему изобретению представляет собой смесь отдельных видов

катализатора: нового катализатора парового риформинга и восстановленного катализатора.

При восстановлении катализатора до уровня 100% исходной активности, соответствующим образом за счет повторения этапов взаимодействия и термической обработки, по меньшей мере, однократно до указанных выше этапов кальцинирования или сушки, с использованием органической кислоты, обеспечивается еще более высокая гибкость, поскольку доля восстановленного катализатора может быть увеличена дополнительно.

При работе с отработанным катализатором (а) паровой риформинг целесообразно проводить в установке конвекционного риформинга, предпочтительно включающей в себя одну или несколько байонетных труб для риформинга, например, таких как установка риформинга конвекционного типа, например, установка байонетного риформинга на основе технологии Topsøe, в которой тепло для риформинга передается главным образом вместе с излучением; трубчатая установка риформинга, т.е. обычная установка парового риформинга метана (SMR), в которой тепло для риформинга передается главным образом за счет излучения в радиантной печи; установка автотермического риформинга (ATR), где происходит частичное окисление углеводородного сырья кислородом и паром с последующим каталитическим риформингом; или комбинации указанных установок.

В другом варианте осуществления изобретения при работе с отработанным катализатором (а) паровой риформинг является предварительным риформингом, поэтому целесообразно проводить его в установке предварительного риформинга, который хорошо известен специалистам.

Более подробную информацию по установкам риформинга, указанным в настоящей заявке, можно получить непосредственно из патентов Заявителя и/или в источниках литературы. Например, в случае с трубчатым и автотермическим риформингом обзор установок приведен в работе «Трубчатый риформинг и автотермический риформинг природного газа – обзор доступных процессов», Ib Dybkjær, Fuel Processing Technology 42 (1995) 85-107; и EP 0535505, где приводится описание установки риформинга конвекционного типа. Описание автотермического риформинга и/или парового риформинга метана при крупномасштабном производстве водорода приведено в статье

«Крупномасштабное производство водорода», Йенс Р. Роструп-Нильсен и Томас Роструп-Нильсен:

[https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe\\_large\\_scale\\_hydrogen\\_produc.pdf](https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_large_scale_hydrogen_produc.pdf)

В случае с отработанным катализатором (b) паровой риформинг осуществляют на установке парового риформинга метана с электрическим нагревом, где для выработки тепла для каталитического риформинга используют электрическое сопротивление.

Описание технологии парового риформинга метана с электрическим нагревом, которая является более поздней технологией, приведено, например, в вышеуказанной заявке WO 2019/228797 A1.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения восстановленный катализатор составляет 40 мас.% или меньше от указанной загрузочной смеси.

Любой из вариантов осуществления согласно первому аспекту изобретения может использоваться с любыми другими вариантами осуществления согласно второму аспекту изобретения и наоборот.

## ПРИМЕРЫ

Способность адсорбировать серу.

В реактор помещают 1 г катализатора, измельченного до ситовой фракции 2,8 - 4 мм. Газовую смесь 14 ч./млн. H<sub>2</sub>S в составе 200 нл/ч H<sub>2</sub>, 2 г/ч H<sub>2</sub>O пропускают над катализатором при температуре 550°C в течение 2 - 4 дней. После сульфидирования катализатор анализируют на содержание серы.

Активность при паровом риформинге метана.

В реактор помещают 10 - 50 г катализатора, измельченного до ситовой фракции 125 - 300 мкм. Газовую смесь в составе 0,8 нл/ч H<sub>2</sub>, 2 нл/ч CH<sub>4</sub> и 6,45 г/ч воды пропускают через катализатор. Конверсию CH<sub>4</sub> измеряют с помощью ГХ при температуре 500 и 450°C. Активность выражается в молях конвертированного CH<sub>4</sub>/ч/г катализатора.

Способ восстановления каталитической активности.

Шесть (6) гранул отработанного катализатора (используют промышленный отработанный катализатор) или катализатор, который был состарен в лабораторных условиях, погружали в 150 г 65 мас.% HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре, т.е. 20 - 25°C. Через одну минуту поровый объем заполняют азотной кислотой, гранулы извлекают из жидкости и помещают в нагревательный шкаф при температуре 75°C. Через пару минут начинается реакция восстановления с выделением NO<sub>2</sub>:



Продолжительность реакции составляет 15 минут, при этом гранулы сушат при температуре 110°C, кальцинируют, восстанавливают и готовят к тестам. В Таблице 1 представлены результаты для отработанного катализатора, в качестве подложки (подкладки) содержащего MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и отработанного катализатора с подложкой из оксида алюминия с гибонитом в качестве одной из фаз алюмината кальция. Из таблицы видно, что крупные спеченные частицы никеля растворяются и повторно диспергируются в процессе кальцинирования и восстановления, позволяя, таким образом, частично восстановить способность адсорбировать серу и активность.

Еще более высокие показатели активности и способности адсорбировать серу (захват серы) можно получить при использовании в качестве промотора органической кислоты. Эффект промотора, который органическая кислота оказывает на размер частиц никеля, также является неожиданным, поскольку, несмотря на увеличение крупности частиц никеля, захват частиц серы существенно возрастает. Это также может быть отражением того, что использование рентгеновской порошковой дифрактометрии для определения размера частиц, позволяет получить средний размер частиц, охватывая как мелкие повторно диспергированные частицы никеля, так и крупные частицы никеля.

ТАБЛИЦА 1

Подложка катализатора		Ni (мас.%)	Захват S (ч./млн.)	H-БЭТ (м <sup>2</sup> /г)	Органическая кислота в качестве промотора*	Размер частиц Ni** (Å)	Активность (моль/г/ч) при 500°C/450°C
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	свежий	15.3	2610	18.9	отсутствует	135	2.4/0.68
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Отработанный	14.3	230	7.68	отсутствует	637	0.15/0.04
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Регенерация (15 мин)	-	980	-	отсутствует	244	1.1/0.3
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Регенерация (15 мин)	-	1010	11.4	1	365	1.24/0.35
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Регенерация (15 мин)	-	1240	11.2	2	229	1.39/0.41
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Регенерация (15 мин)	-	1340	13	3	247	1.45/0.41
Гибонит	свежий	13.8	1390	7.48	отсутствует	163	1.3/0.34
Гибонит	отработанный	13.9	250	2.99	отсутствует	605	0.16/0.04
Гибонит	Регенерация (15 мин)	-	720	-	отсутствует	274	0.36/0.10
Гибонит	Регенерация (15 мин)	-	1170	8.25	1	272	0.70/0.21

\* 1: 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота; 2: этандиовая кислота; 3: 1,4-бутандиовая кислота.

\*\* Размер частиц Ni определяется по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии

Более того, за счет повторения этапов взаимодействия и термической обработки, по меньшей мере, однократно до указанных выше этапов кальцинирования или сушки, с использованием органической кислоты, обеспечивается возможность быстро и эффективно восстановить до 100% исходной активности катализаторов.

## Формула изобретения

1. Способ восстановления каталитической активности отработанного катализатора, содержащего никель, при этом указанный отработанный катализатор представляет собой:

(а) отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, а подложка представляет собой оксид, в состав которого входит алюминий, цирконий, магний, кальций, лантан, иттрий и/или церий, и причем отработанный катализатор представлен в виде таблеток или гранул,

или

(б) отработанный катализатор парового риформинга, содержание никеля в котором составляет 5 - 20 мас.% Ni, при этом указанный отработанный катализатор парового риформинга представляет собой структурированный катализатор с макроскопической структурой, причем указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично огнеупорной подложкой, металлический материал в которой предпочтительно представляет собой сплав, содержащий Fe, Cr и Al, подложка предпочтительно представляет собой оксид циркония ( $ZrO_2$ ); при этом указанный способ включает исключительно следующие этапы:

i) обеспечение взаимодействия отработанного катализатора с раствором азотной кислоты, который содержит, по меньшей мере, 60 мас.%  $HNO_3$ , например, 65 мас.%  $HNO_3$  или выше, и добавление одной или более органических кислот;

ii) термическая обработка отработанного катализатора при подходящей температуре для реакции никеля с азотной кислотой, при этом указанная подходящая температура находится в диапазоне 50 - 100°C, и последующая сушка катализатора при температуре 100 - 125°C;

iii) кальцинирование и восстановление катализатора, при котором этап кальцинирования осуществляют на воздухе при температуре 500 - 1300°C в течение 1 - 4 часов, а этап восстановления осуществляют в присутствии водорода при температуре 400 - 600°C в течение 2 - 4 часов.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что одна или более органических кислот выбраны из группы: 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота, 2-гидроксипропановая кислота, этандиовая кислота, пропандиовая кислота, 1,4-бутандиовая кислота, 1,3-пропандикарбоновая кислота и 2-аминопентандиовая кислота.

3. Способ по п. 2, **отличающийся тем**, что содержание одной или более органических кислот в растворе азотной кислоты составляет 40 мас.% или менее, например, 30 мас.%, 20 мас.%, 10 мас.% или 5 мас.%.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что раствор азотной кислоты свободен от, т.е. не содержит других неорганических кислот.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что таблетки или гранулы отработанного катализатора (а) имеют сферическую, продолговатую, цилиндрическую, многолепестковую, кольцеобразную форму или любую их комбинацию; причем макроскопическая структура отработанного катализатора (б) представляет собой монолит; и причем и форма отработанного катализатора (а) или макроскопическая структура отработанного катализатора (б) сохраняется в ходе осуществления способа восстановления.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что этап взаимодействия (этап i) и термическую обработку на этапе ii) осуществляют повторно, по меньшей мере, один раз перед указанными этапами сушки или кальцинирования.

7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что никель является единственным каталитически активным элементом в отработанном катализаторе.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что никель в отработанном катализаторе представлен в виде оксида.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что этап взаимодействия с раствором азотной кислоты осуществляют при комнатной температуре, т.е. 20 - 25°C, соответственно в течение 1 - 5 мин.

10. Способ по п. 9, **отличающийся тем**, что отработанный катализатор подвергают термической обработке при температуре 70 - 80°C в течение, по меньшей мере, 10 минут.

11. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что этап сушки осуществляют при температуре 110°C.

12. Способ по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся тем**, что этап кальцинирования осуществляют на воздухе при температуре 400 - 500°C в течение 1 - 2 часов, а этап восстановления осуществляют в присутствии водорода при температуре 500 - 550°C в течение 2 - 4 часов.

13. Способ получения газа, богатого водородом и/или монооксидом углерода путем парового риформинга углеводородного сырья, при этом способ включает этап взаимодействия при температуре 450 - 1100°C углеводородного сырья и пара с:

- неподвижным слоем катализатора парового риформинга, содержащим никель на огнеупорной оксидной подложке, при этом указанный неподвижный слой катализатора парового риформинга содержит загрузочную смесь из:

свежего катализатора парового риформинга и восстановленного катализатора, приготовленного из отработанного катализатора (а) согласно способу по любому из пп. 1 - 12;

или

- катализатором парового риформинга, содержащим никель, при этом указанный катализатор парового риформинга представляет собой загрузочную смесь из:

свежего структурированного катализатора, содержащего макроскопическую структуру, причем указанная макроскопическая структура образована металлическим материалом и, по меньшей мере, частично обеспечивает стабильность огнеупорной оксидной подложки, а также восстановленного катализатора, приготовленного из отработанного катализатора (b) согласно способу по любому из пп. 1 - 12.

14. Способ по п. 13, **отличающийся тем**, что восстановленный катализатор составляет 40 мас.% или менее от указанной загрузочной смеси.