



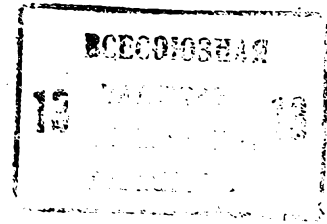
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1144977 A

4(SI) C 01 B 3/22

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3601680/23-26

(22) 07.06.83

(46) 15.03.85. Бюл. № 10

(72) В.А.Звонов, В.Е.Леонов,
В.И.Черных и В.К.Балакин

(71) Ворошиловградский машиностроительный институт и Государственный научно-исследовательский и проектный институт метанола, компонентов моторных топлив и продуктов органического синтеза

(53) 661.961.1(088,8)

(56) 1. Record 10th Int. Energy Conv. Eng. Conf., 1975, s. 1176-1183.

2. "Oil and Gas Journal", 1977, т. 75, № 45, с. 106-109 (прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА путем каталитической конверсии метанола или его водных растворов при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения топливной экономичности целевого продукта, конверсию осуществляют в две ступени, первую из которых ведут при 410-460 К в присутствии Н-эрионита, а вторую - при 445-520 К в присутствии окисного медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола.

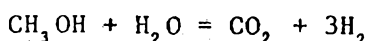
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют Н-эрионит состава $(0,02-0,004)Na_2O \cdot x(0,34-0,16) K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,45 \cdot O_2$.

(19) SU (11) 1144977 A

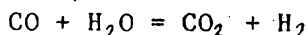
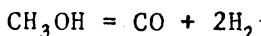
Изобретение относится к способам получения водородсодержащего газа конверсией метанола или его водных растворов и может быть использовано в транспортном машиностроении.

Известен способ термохимической обработки жидких горючих на борту транспортного средства с использованием теплоты отработавших газов, преследующий две цели: конвертирование топлива в газовую смесь, содержащую свободный водород, и увеличение теплотворной способности продуктов конверсии по сравнению с исходным топливом.

Преимуществом способа является увеличенная концентрация свободного водорода в продуктах:



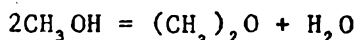
Способ реализуется при 500–520 К в присутствии катализатора и содержит две основные реакции:



Последняя из них протекает с выделением 41,2 кДж на моль реагирующего метанола [1].

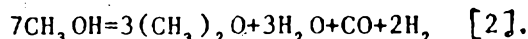
Недостатком известного способа является необходимость дополнительного расхода тепла на испарение, перегрев реакционной воды достигает ~48,9 кДж на моль метанола, т.е. полностью поглощает экзотермическую теплоту. Кроме того, на борту необходимо иметь запас реакционной воды, на 30% снижающий энергоемкость топливного бака, и соответственно, пробег транспортного средства.

Наиболее близким к предлагаемому является способ конверсии метанола, согласно которому одну часть метанола направляют на окисный катализатор синтеза метанола, где он разлагается при 570–670 К на окись углерода и водород, а шесть частей дегидратируют при 470–670 К в присутствии γ-оксида алюминия до диметилового эфира:



В результате реакции дегидратации выделяется 20,6 кДж тепла, используемого для поддержания предыдущей экзотермической реакции. В итоге экзотермический эффект нетто-реакции

уменьшается до 5,5 кДж на моль реагирующего метанола:



Недостатком данного способа является низкий выход свободного водорода (~12,5%). Кроме того, для получения водорода сохраняется стадия высокотемпературной эндотермической конверсии метанола, препятствующая использованию способа на транспорте.

Цель изобретения – повышение топливной экономичности целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения водородсодержащего газа, включающему каталитическую конверсию метанола или его водных растворов при повышенной температуре, конверсию осуществляют в две ступени, первую из которых ведут при 410–460 К в присутствии Н-эрионита, а вторую – при 445–520 К в присутствии окисного медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола, при этом используют Н-эрионит состава $(0,02-0,004)\text{Na}_2\text{O} \cdot x(0,34-0,16)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4\text{SiO}_2$.

Предлагаемый способ повышает выход свободного водорода с 12,5 до 58% а топливную экономичность водородсодержащего газа – на 48,6%.

Пример 1. Метанол контактирует на первой стадии с Н-эрионитом при 440 К и объемной скорости 1000 ч⁻¹, промежуточный продукт затем контактирует с катализатором СНМ-1 при 480 К.

Состав полученного продукта, объемн. %:

Метанол	12,5
Диметиловый эфир	17,4
CO ₂	17,2
H ₂	52,3
CO, вода	Остальное до 100.

Первую стадию осуществляют в условиях примера 1. Промежуточный продукт затем контактируют при 520 К и объемной скорости 1000 ч⁻¹ с катализатором СНМ-1.

Состав полученного продукта, объемн. %:

Диметиловый эфир	13,8
CO ₂	13,8
H ₂	62,1
CO	10,3

Катализатор СНМ-1 имеет следующий состав:

CuO	52-54
ZnO	26-28
Al ₂ O ₃	5-6
H ₂ O	Остальное до 100

Пример 2. Метанол контактирует с Н-эрионитом при 460 К (вертикальный заявленный предел) и объемной скорости 2000 ч⁻¹.

Получают промежуточный продукт состава, объемн. %:

Диметиловый эфир	50,0
Вода	50,0
Селективность	100

Первую стадию осуществляют в условиях примера 2. Промежуточный продукт затем контактируют при 445 К и объемной скорости 1000 ч⁻¹ с катализатором СНМ-1.

Состав полученного продукта, объемн. %:

Диметиловый эфир	25,6
Вода	9,6
CO ₂	16,3
H ₂	49,0

Пример 3. Первую стадию осуществляют в условиях примера 2. Промежуточный продукт затем контактируют при 520 К (верхний предел температуры второй стадии) и объемной скорости 2000 ч⁻¹ с катализатором с СНМ-1.

Состав полученного продукта, объемн. %:

Диметиловый эфир	21,0
Вода	1,1
CO ₂	17,2
H ₂	58,8
CO	1,5

Пример 4. Пример оценивает максимальное количество воды в сырье, которая принимает участие в химических превращениях. Увеличение содержания воды сверх этого балластирует сырье и продукты конверсии. Способ осуществляют в условиях примера 3. Сырьем служит воднометанольный раствор, содержащий 36 мас.% воды. Происходит полное превращение диметилового эфира.

Состав полученного продукта, объемн. %:

CO ₂	24-24,5
H ₂	74-74,5

Диметиловый эфир, вода, CO

Остальное до 100.

Пример 5. Способ осуществляют в условиях примера 3. Сырьем служит воднометанольный раствор, содержащий 20 мас.% воды.

Состав полученного продукта, объемн. %:

Диметиловый эфир	6,0
CO ₂	23,0
H ₂	70,5
Вода, Co	Остальное до 100.

При проведении процесса конверсии метанола в две стадии вне заявленных числовых значений интервалов температур, положительный эффект, в частности, повышение производительности по H₂, не достигается по следующим причинам.

На первой стадии при 400 К степень конверсии метанола близка к нулю, а при 470 К снижается селективность процесса по диметиловому эфиру (выход снижается с 50 при 460 К до 42% при 470 К), повышается выход побочных продуктов, в частности кокса. Выделившийся на поверхности катализатора кокс приводит к ускорению дезактивации катализатора и снижению срока его службы.

На второй стадии при 453 К скорость разложения метанола низка (около 2%), а при 530 К ускоряется процесс дезактивации катализатора за счет "спекания" мелкодисперсной меди и снижается выход водорода с 58,8 при 520 К до 50% при 530 К.

Предлагаемый способ получения водородсодержащего газа на транспорте обеспечивает (по сравнению с прототипом) расширение диапазона эксплуатационных режимов, на которых возможна конверсия метанола, уменьшение габаритов и веса бортового каталитического реактора, что способствует улучшению топливной экономичности и уменьшению токсичности транспортных средств. По сравнению с прототипом улучшение топливной экономичности составляет 8,6% по H₂. Применение предлагаемого способа позволит (за счет существенного сокращения потребления автомобильных бензинов) сэкономить в масштабе страны до 130 млн.т