(19) **RU** (11) **2 132 228** (13) **C1**

(51) МПК[6] **B 01 J 23/72, C 01 B 3/38, B 01 J 8/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94031156/04, 26.08.1994

(30) Приоритет: 27.08.1993 DK 0974/93

(46) Дата публикации: 27.06.1999

(56) Ссылки: US 4830834 A, 16.05.89. SU 803967 A, 15.02.81.

(98) Адрес для переписки:
103064, Москва, ул.Казакова 16, НИИР - Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и Партнеры"

(71) Заявитель:
Хальдор Топсеэ А/С (DK)

(72) Изобретатель: Йенс-Хенрик Бак Хансен (DK), Лайф Сторгаард (DK), Поуль Эрик Йенсен (DK)

(73) Патентообладатель:
Хальдор Топсеэ А/С (DK)

(54) НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БОГАТОГО ВОДОРОДОМ И/ИЛИ МОНООКИСЬЮ УГЛЕРОДА ГАЗА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКАЗАННОГО ГАЗА

(57) Реферат:

Описывается никелевый катализатор на носителе для получения богатого водородом и/или монооксью углерода газа путем парового риформинга азотсодержащего углеводородного сырья, который дополнительно содержит медь при следующем соотношении компонентов, мас.%: никель - 5-50; медь - 0,03-0,5; носитель - остальное, и способ получения богатого водородом и/или монооксью углерода газа путем пропускания смеси азотсодержащих углеводородов и пара и/или двуокиси углерода через катализаторный слой, включающий указанный никелево-медный катализатор на носителе, при повышенных температурах и под давлением с последующим выделением целевого продукта. Технический результат состоит в существенном снижении образования аммиака в процессе получения богатого водородом и/или монооксью углерода газа путем парового рифоминга азотсодержащего углеводородного сырья и тем самым уменьшении общих производственных затрат. 2 с. и 1 з.п.ф-лы.

RU 2132228 C1

RU 2132228 C1

(19) **RU** (11) **2 132 228** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **B 01 J 23/72, C 01 B 3/38, B 01 J 8/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94031156/04, 26.08.1994

(30) Priority: 27.08.1993 DK 0974/93

(46) Date of publication: 27.06.1999

(98) Mail address:
103064, Moskva, ul.Kazakova 16, NIIR - Kantseljarija "Patentnye poverennye Kvashnin, Sapel'nikov i Partnery"

(71) Applicant:
Khal'dor Topseeh A/S (DK)

(72) Inventor: **Jens-Khenrik Bak Khansen (DK), Lajf Storgaard (DK), Poul' Ehrik Jensen (DK)**

(73) Proprietor:
Khal'dor Topseeh A/S (DK)

(54) NICKEL CATALYST ON CARRIER FOR PRODUCING HYDROGEN AND/OR CARBON MONOXIDE-RICH GAS AND METHOD OF PREPARING SUCH GAS

(57) Abstract:

FIELD: gas treatment catalysts. SUBSTANCE: catalyst for producing hydrogen and/or carbon monoxide-rich gas via high-temperature and high-pressure steam reforming of nitrogen-containing hydrocarbon material is provided with additional copper (5-50 wt.% Ni and 0.03-0.5 wt.% Cu). EFFECT: essentially decreased ammonia formation and thereby reduced production expenses. 3 cl, 3 ex

RU 2132228 C1

RU 2132228 C1

Изобретение относится к области производства газов, богатых водородом и/или моноокисью углерода, путем парового риформинга углеводородов, более конкретно к никелевому катализатору на носителе для получения газа, богатого водородом и/или моноокисью углерода, и способу для получения указанного газа.

Известно применение никелевого катализатора на носителе, который может содержать окислы щелочного или щелочно-земельного металлов в качестве промотора для парового риформинга углеводородного сырья, которое может содержать азот (см. например, патент США N 4830834, МКИ: B 01 J 08/04, 1989). В этом патенте также описывается способ получения богатого водородом и/или моноокисью углерода газа путем пропускания смеси пара (и/или двуокиси углерода) и углеводородов, нагретой до температуры примерно 350 - 600 °C, через первый и второй слои никелевого катализатора на носителе под давлением с последующим выделением целевого продукта путем конденсации и жидкостно-газофазного разделения. Получаемый при этом жидкий конденсат, который в основном состоит из воды, рециркулируют на стадию парового риформинга через стадию производства пара.

В большинстве случаев перед подачей на стадию производства пара конденсат должен очищаться от водорастворимых соединений и солей, для чего конденсат пропускают через стадию деминерализации на ионитах.

Очистка конденсата, получаемого в процессе парового риформинга, в частности конденсата, получаемого в процессе парового риформинга углеводородного сырья с высоким содержанием азота, такого, как, например, природный газ определенных месторождений, связана со следующей проблемой. Содержащийся в исходном сырье азот вступает в реакцию с водородом с образованием аммиака по уравнению $N_2 + 3H_2 \dashrightarrow 2\ NH_3$ при пропускании через слой стандартного никелевого катализатора парового риформинга. Образующийся аммиак почти полностью из получаемого сырого продукта переходит в конденсат, получаемый в процессе переработки сырого газа. При переработке сырого газообразного продукта парового риформинга природного газа возможны содержания аммиака в получаемом конденсате до 300 млн.$^{-1}$. Такие высокие концентрации аммиака требуют частой регенерации или замены дорогостоящего ионита, применяемого для деминерализации конденсата, что увеличивает общие производственные затраты.

Таким образом задачей изобретения является существенное снижение образования аммиака в процессе получения богатого водородом и/или моноокисью углерода газа путем парового риформинга азотсодержащего углеводородного сырья и, тем самым, уменьшение общих производственных затрат.

Данная задача достигается предлагаемым никелевым катализатором на носителе для получения богатого водородом и/или моноокисью углерода газа путем парового риформинга азотсодержащего углеводородного сырья за счет того, что катализатор дополнительно содержит медь при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Никель - 5 - 50
Медь - 0,03 - 0,5
Носитель - Остальное.

Данная задача также решается в способе получения богатого водородом и/моно окисью углерода газа путем пропускания смеси азотсодержащих углеводородов и пара и/или двуокиси углерода через катализаторный слой, включающий никелевый катализатор на носителе, при повышенных температурах и под давлением и последующего выделения целевого продукта за счет того, что в качестве никелевого катализатора на носителе используют катализатор, содержащий 5 - 50 мас.% никеля и 0,03 - 0,5 мас.% медь, остальное - носитель.

Исходное сырье предпочтительно пропускают через катализаторный слой, состоящий из верхнего слоя стандартного никелевого катализатора на носителе и нижнего слоя предлагаемого никелевого катализатора на носителе в соотношении 25 : 75 - 75 : 25, при этом катализаторный слой выполнен неподвижным.

Пригодным для осуществления парового риформинга углеводородным сырьем являются, например, природный газ, отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов, пропан, тяжелый бензин и сжиженные нефтяные газы.

Предлагаемый никелевый катализатор на носителе можно получать любым известным методом, например путем пропитки огнеупорного носителя водным раствором, содержащим никель и медь, и последующей кальцинации пропитанного носителя в воздухе. Кроме того, катализатор можно также получать путем соосаждения растворимых солей носителя, никеля и меди. Подходящими солями являются, например, хлориды, нитраты, карбонаты, ацетаты и оксалаты, которые в результате нагревания в воздухе переводятся в окислы металлов.

Подходящими материалами для выполнения носителя являются, например, окислы алюминия, магния, бериллия, лантана, кальция, двуокиси титана, кремния, циркония, соединения указанных металлов и их смеси. Предпочтительными материалами для выполнения носителя являются окись алюминия или магнезиально-глиноземнистая шпинель.

Предлагаемый способ в особенности осуществляют в трубчатых реакторах риформинга.

Изобретение и его положительный эффект иллюстрируются следующими примерами.

Пример 1 (согласно изобретению). Приготовляют никелево-медный катализатор, содержащий 15 мас.% никеля и 0,33 мас.% меди, путем пропитки шпинельного носителя ($MgAl_2O_4$) водными растворами смешанных нитратов никеля и меди. Пропитанный носитель подвергают кальцинации в воздухе, в результате чего нитраты разлагаются до окислов. Получаемый катализатор подают в реактор и подвергают активации путем нагрева до 800°C в среде смеси одинаковых количеств пара и водорода при атмосферном давлении. В процесс активации окислы никеля и меди на носителе восстанавливают до металлического состояния. Температуру 800°C сохраняют в течение дополнительных

RU 2132228 C1

RU 2132228 C1

150 ч с тем, чтобы обеспечить спекание катализатора, как это имеет место в процессе промышленной эксплуатации. По окончании спекания катализатор удаляют из реактора и дробят до величины частиц 3,4 - 5,0 мм. Получаемый таким образом катализатор и известный никелевый катализатор (содержащий 15 мас.% никеля) на спинельном носителе ($MgAl_2O_4$), который получают и активируют тем же образом, что и предлагаемый катализатор, загружают в соотношении 75 : 25 в качестве неподвижного двухслойного катализатора в трубчатый реактор. При этом верхним слоем является известный никелевый катализатор. Общее количество катализатора составляет 95,0 г. В реактор подают 440,2 нл/ч газа состава, об.%: 24,76 метана, 73,83 воды, 0,57 водорода и 0,84 азота. Исходный газ нагревают до 500°С. Паровой риформинг осуществляют при температуре 18,6 бар. Получаемый сырой газообразный продукт с температурой 850°С отводят из реактора и подают на переработку путем конденсации и жидкостно-газофазного разделения. При этом получают газообразный продукт и водный конденсат, содержащий а) 140 млн$^{-1}$ аммиака после 20-часовой эксплуатации катализатора, б) 85 млн$^{-1}$ аммиака после 200-часовой эксплуатации в реакторе и в) 65 млн$^{-1}$ аммиака после 450-часовой эксплуатации в реакторе. Водную фазу очищают от водорастворимых компонентов и затем рециркулируют на стадию парового риформинга через стадию производства пара. После 450-часовой эксплуатации газообразный продукт имеет следующий состав (об.%, в пересчете на сухой газ): 2,90 CH_4 14,84 CO; 7,50 CO_2, 0,83 N_2 и 73,93 H_2.

Пример 2 (согласно изобретению). Повторяют пример 1 с той разницей, что процесс осуществляют исключительно на никелево-медном катализаторе на шпинельном носителе, включающем 25 мас.% никеля и 0,5 мас.% меди.

В результате переработки путем конденсации и жидкостно-газофазного разделения получают газообразный продукт и водный конденсат, содержащий а) 165 млн$^{-1}$ аммиака после 20-часовой эксплуатации катализатора, б) 105 млн$^{-1}$ аммиака после 200-часовой эксплуатации в реакторе и в) 85 млн$^{-1}$ аммиака после 450-часовой эксплуатации в реакторе. Водную фазу очищают от водорастворимых компонентов и затем рециркулируют на стадию парового риформинга через стадию производства пара. После 450-часовой эксплуатации газообразный продукт имеет следующий состав (об.%, в пересчете на сухой газ): 2,88 CH_4; 14,75 CO; 7,57 CO_2; 0,83 N_2 и 73,97 H_2.

Пример 3 (согласно прототипу). Повторяют пример 1 с той лишь разницей, что слой катализатора состоит исключительно из известного катализатора на носителе. В результате жидкостно-газофазного разделения получаемого продукта получают воднyю фазу, содержащую а) 325 млн$^{-1}$ аммиака после 20-часовой эксплуатации реактора и б) 230 млн$^{-1}$аммиака после 200-часовой и 450-часовой эксплуатации реактора. После 450-часовой эксплуатации газообразный продукт имеет следующий состав (об.%, в пересчете на сухой газ): 2,86 CH_4; 14,48 CO; 7,56 CO_2; 0,84 N_2 и 74.26 H_2л

Формула изобретения:

1. Никелевый катализатор на носителе для получения богатого водородом и/или монооксью углерода газа путем парового риформинга азотсодержащего углеводородного сырья, отличающийся тем, что он дополнительно содержит медь при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Никель - 5 - 50
Медь - 0,03 - 0,5
Носитель - Остальное

2. Способ получения богатого водородом и/или монооксью углерода газа путем пропускания смеси азотсодержащих углеводородов и пара и/или двуокиси углерода через катализаторный слой, включающий никелевый катализатор на носителе, при повышенных температурах и под давлением и последующего выделения целевого продукта, отличающийся тем, что в качестве никелевого катализатора на носителе используют катализатор, содержащий 5 - 50 мас.% никеля и 0,03 - 0,5 мас.% меди, остальное - носитель.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанную смесь пропускают через катализаторный слой, состоящий из верхнего слоя стандартного никелевого катализатора на носителе и нижнего слоя указанного никелево-медного катализатора на носителе в соотношении 25 : 75 - 75 : 25, при этом катализаторный слой выполнен неподвижным.

RU 2132228 C1

RU 2132228 C1