



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005133159/15, 25.03.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.03.2004

(30) Конвенционный приоритет:
01.04.2003 DK PA 2003 00499
07.04.2003 DK PA 2003 00532

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2006

(45) Опубликовано: 20.04.2010 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5626794 A, 06.05.1997. SU 1770266 A1,
23.10.1992. RU 2165790 C1, 27.04.2001. US
5837217 A, 17.11.1998. EP 0754649 A1,
22.01.1997.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 01.11.2005

(86) Заявка РСТ:
EP 2004/003160 (25.03.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/087566 (14.10.2004)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

НИЛЬСЕН Поуль Эрик Хейлунд (DK),
ХАНСЕН Джон Бегильд (DK),
ШЕДТ Нильс Кристиан (DK)

(73) Патентообладатель(и):

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОГО ВОДОРОДОМ ГАЗОВОГО ПОТОКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано при получении обогащенного водородом потока. Способ включает контакт газа, содержащего окись углерода и воду, а также диметиловый эфир или смесь диметиловый эфир/метанол, по меньшей мере, в одну стадию конверсии в

присутствии катализатора гидратации диметилового эфира, включающего алюмосиликатный цеолит, и катализатора разложения метанола, включающего медь, цинк и алюминий. Изобретение позволяет использовать катализаторы, способные работать в широком интервале температур. 7 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005133159/15, 25.03.2004**

(24) Effective date for property rights:
25.03.2004

(30) Priority:
01.04.2003 DK PA 2003 00499
07.04.2003 DK PA 2003 00532

(43) Application published: **20.03.2006**

(45) Date of publication: **20.04.2010 Bull. 11**

(85) Commencement of national phase: **01.11.2005**

(86) PCT application:
EP 2004/003160 (25.03.2004)

(87) PCT publication:
WO 2004/087566 (14.10.2004)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4

(72) Inventor(s):
NIL'SEN Poul' Ehrik Khejlund (DK),
KhANSEN Dzhon Begil'd (DK),
ShEDT Nil's Kristian (DK)

(73) Proprietor(s):
KhAL'DOR TOPSEEH A/S (DK)

(54) METHOD OF PRODUCING GAS STREAM RICH IN HYDROGEN

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and can be used when producing a stream which is rich in hydrogen. The method involves contact between a gas which contains carbon oxide and water, as well as dimethyl ether or a dimethyl ether/methanol mixture in at least a single conversion step in the presence

of a dimethyl ether hydration catalyst which contains aluminosilicate zeolite, and a methanol decomposition catalyst which contains copper, zinc and aluminium.

EFFECT: invention enables use of catalysts which can work in a wide temperature interval.

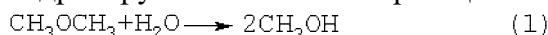
8 cl, 1 dwg, 1 tbl, 3 ex

Описание

Изобретение относится к способу получения обогащенного водородом газового потока путем реакции реформинга диметилового эфира (ДМЭ), и оно обеспечивает легкий способ повышения производительности установок получения водорода на основе топлива.

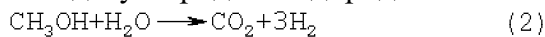
Установки получения водорода могут использовать разнообразные виды топлива, такое как природный газ, жидкие углеводороды или твердые топлива, подобные углю или биомассе. На этих установках производство водорода происходит в четыре последовательных процедуры: очистка подаваемого сырья, сопровождаемая реформингом с водяным паром (или газификацией), реакция конверсии водяного газа (КВГ) и очистка. Эти процедуры далее описаны в работе Кирк-Отмера (Kirk-Othmer) и Ульмана (Ullman).

Разложение ДМЭ до водорода протекает в две стадии. На первой стадии эфир гидратируют в метанол по реакции:



Реакция гидратации может проходить либо в газообразной, либо в жидкой фазе. Метанол, полученный в ходе гидратации ДМЭ, на второй стадии разлагают на

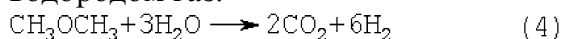
оксиды углерода и водород:



Эта реакция также может происходить как в газовой, так и в жидкой фазе.

Реакция (1) протекает в присутствии слабых кислот при очень низкой скорости реакции, и реакция является термодинамически неблагоприятной по отношению к метанолу. Реакция разложения метанола по указанным выше реакциям (2) и (3), как известно, катализируется твердым катализатором, обычно на основе оксидов меди, цинка и алюминия. Термодинамически ей способствуют высокая температура, низкое давление и высокое содержание водяного пара.

Кроме того, наблюдали, что суммарная реакция превращения ДМЭ в обогащенный водородом газ:



протекает с приемлемыми скоростями реакции и с высоким выходом продукта и селективностью образования водорода и оксидов углерода, когда преодолевают ограничения равновесия реакции гидратации ДМЭ (1) путем удаления полученного метанола, когда он образуется, за счет превращения метанола в водород и окислы углерода в соответствии с указанными выше реакциями (2) и (3).

Реакция КВГ описана в следующем уравнении:



Это слегка экзотермическая реакция, используемая для производства большего количества водорода. Известные катализаторы КВГ в применении в промышленной реакции высокотемпературной конверсии (ВТК) представляют собой высокотемпературные катализаторы, которые являются нанесенными на хром, и на основе железа, и их иногда промотируют медью. Интервал работы ВТК составляет обычно температуру на входе 340-360°C, а на выходе приблизительно на 100°C выше. Рабочий интервал температуры на входе для катализаторов реакции низкотемпературной конверсии (НТК) составляет от 200°C (или на 20°C выше точки росы газа), а «умеренной температурой» считается температура около 310°C. Температуру на входе нужно поддерживать настолько низкой, насколько возможно. Дальнейшие детали относительно катализаторов для реакций конверсии и рабочей

температуры даны в Catalyst Handbook (Руководство по катализаторам), 2 изд. Manson Publishing Ltd. Великобритания, 1996.

В дополнение к этим катализаторам, Haldor Topsøe A/S продает среднетемпературный катализатор реакции конверсии, который изготовлен на основе Cu и способен работать при температурах до 310°C. Различные продавцы предлагают устойчивые к сере катализаторы для установок на основе газификации. Однако эти установки широко не используют для производства водорода.

ДМЭ производят в масштабе больше 100000 тонн в год. В основном, ДМЭ сегодня производят путем гидратации полученного из природного газа метанола и, главным образом, используют в качестве газа вытеснителя в аэрозолях.

Однако было обнаружено, что ДМЭ представляет собой превосходное дизельное топливо, а также топливо для газовых турбин. Он также может быть использован в качестве заменителя сжиженного нефтяного газа, поскольку можно рассматривать, что его будут производить на очень больших установках в местах, где природный газ дешев, смотри, например, И.Дыбкьяр (I.Dybkar), Дж.Б.Хансен (J.B.Hansen) "Large-Scale Production of Alternative Synthetic Fuels from Natural Gas" ("Крупносерийное производство альтернативных синтетических топлив из природного газа"), Studies in Surface Science and Catalysis, Т.107, страница 99, 1997 и Д.Романи (D.Romani), С.Скоцези (C.Scozzesi), Х.Хольм-Ларсен (H.Holm-Larsen), Л.Пьовесан (L.Piovesan); "Large-scale Production of Fuel DME from Natural Gas" ("Крупносерийное производство топлива ДМЭ из природного газа", второй международный конгресс по маслам, газу и нефтехимии, Тегеран, май 2000, для деталей относительно применений, технологии производства и экономики ДМЭ.

В будущем, таким образом, ожидают, что ДМЭ можно будет применять в больших количествах и по цене, которая на энергетической основе может быть значительно ниже, чем цена на нефть.

В последние годы предприняты многочисленные изучения реформинга с водяным паром метанола для производства водорода и, в особенности, водорода для топливных элементов. Недостаток процесса реформинга с водяным паром состоит в том, что тепло реакции должно быть подано через стенку, и оборудование само по себе становится громоздким.

Европейский патент EP 0754649, включенный здесь в качестве ссылки, раскрывает способ получения обогащенного водородом газа, где диметиловый эфир реагирует с водяным паром в присутствии твердого кислотного катализатора гидролиза простого эфира и катализатора разложения метанола.

Катализаторы для низкого температурного реформинга с водяным паром метанола представляют собой катализаторы на основе меди или, возможно, на основе благородных металлов. Некоторые компании, например Haldor Topsøe A/S, предлагают товарные продукты.

Задача этого изобретения состоит в том, чтобы создать конверсионный процесс для получения обогащенного водородом газового потока из диметилового эфира путем использования катализаторов, способных работать в широком интервале температур.

В соответствии с этим изобретением, предложен способ получения обогащенного водородом газового потока, включающий взаимодействие рабочего газа, содержащего оксид углерода и воду, причем рабочий газ включает также либо диметиловый эфир, либо смесь метанол/диметиловый эфир, в, по меньшей мере, одной стадии реакции конверсии в присутствии катализатора гидратации простого эфира, выбранного из группы из твердых кислот, и катализатора разложения метанола,

включающего медь, цинк и алюминий и/или хром.

Способ может быть проведен путем добавления диметилового эфира или смеси диметиловый эфир/метанол к потоку, подаваемому в реактор конверсии водяного газа, содержащий твердый кислотный катализатор и катализатор на основе Cu, включающий цинк, алюминий и/или хром и приводящий к каталитической гидратации диметилового эфира и каталитическому разложению метанола наряду с реакцией конверсии водяного газа. В изотермическом случае тепло, освобождаемое экзотермической реакцией конверсии водяного газа, уравнивается теплом, используемым для эндотермической реакции реформинга с водяным паром диметилового эфира. Энтальпия подаваемых потоков может далее быть использована в этом процессе, посредством чего значительно большее количество диметилового эфира может быть подвергнуто реформингу с водяным паром.

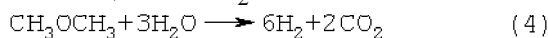
Газ, содержащий оксид углерода, может, например, быть синтез-газом.

Диметиловый эфир, метанол и вода могут быть использованы в процессе в форме паров. Однако вода и метанол также могут быть использованы в жидкой форме.

Катализаторы, используемые в процессе в соответствии с изобретением, способны работать как при более низких температурах (например, при 200°C), так и при температурах выше 350°C.

При использовании этого катализатора в этом способе производство водорода из установки может быть увеличено до 100%. В ином случае, процесс может быть использован, чтобы уменьшить загрузку секции реформинга. Увеличение мощности установок производства аммиака также предусмотрено при применении способа в соответствии с изобретением на такой установке.

Полностью эндотермическая реакция превращения диметилового эфира в обогащенный H_2 газ:



получает необходимое тепло реакции от энтальпии газа, а также от тепла реакции из реакции КВГ. Катализаторы, используемые в процессе в соответствии с изобретением, допускают максимальную температуру на входе и все еще активны при намного более низкой температуре, прежде всего определяемой желанием удерживать выходную концентрацию диметилового эфира настолько низкой, насколько возможно (обычно в интервале температур 240-320°C).

Это изобретение применимо к установке производства водорода в любом масштабе. Кроме того, показано, что изобретение особенно полезно для целей ограничения максимума нагрузки при основанном на газификации комбинированном цикле производства электроэнергии или в топливных технологических установках, например, при впрыскивании ДМЭ и, возможно, (жидкой) смеси метанола с водой в реактор проведения конверсии.

Газ, содержащий окись углерода, может быть, например, синтез-газом из процесса реформинга. Примерами процессов реформинга являются процесс реформинга с водяным паром и процесс автотермического реформинга.

Фигура поясняет специфический вариант осуществления способа изобретения. Синтез-газ 1 вводят в секцию конверсии 2. Поток диметилового эфира или смеси диметиловый эфир/метанол 3 и воды 4 также вводят в секцию конверсии 2, где происходит стадия конверсии. Вода 4 может быть добавлена в виде пара или в виде жидкости. Секция конверсии содержит катализатор, имеющий активность в гидратации простого эфира в метанол, и катализатор как для реакции конверсии окиси углерода, так и для реакции реформинга с водяным паром метанола. Тепло, требуемое

для эндотермического гидролиза метанола и реакций реформинга с водяным паром метанола, обеспечивается теплом, полученным при реакции конверсии. Продукт представляет собой поток газа, обогащенного водородом, 5.

5 Катализатор, пригодный для реакции конверсии и процесса разложения метанола, содержит медь, цинк, алюминий и/или хром, а катализатор гидратации простого эфира представляет собой твердую кислоту. Катализатор гидратации диметилового эфира включает цеолитный материал, алюмосиликаты разного состава, окись алюминия и их смеси. Предпочтительно, катализатор гидратации включает кислотные цеолиты, 10 наиболее предпочтительно ZSM-5 в его H-форме. Подходящий кристаллический алюмосиликатный цеолит ZSM-5, пригодный для использования в способе в соответствии с изобретением, более полно описан в патенте США номер 3702886, включенном здесь при ссылке.

15 Катализатор гидратации ДМЭ может быть физически смешан с катализатором разложения метанола на основе, предпочтительно, окиси алюминия с Cu и Zn, таким как MDK-20 от Haldor Topsøe A/S, в весовом отношении между 1:5 и 5:1. Следовательно, катализаторы могут быть загружены в реактор ДМЭ в виде физической смеси или в виде слоистой подушки с чередованием частиц катализаторов гидратации ДМЭ и разложения метанола. Предпочтительно использовать 20 неподвижный слой из каталитических композиций, вмещающих объединенные активности в образовании метанола, конверсии водяного газа и дегидратации метанола. Такие катализаторы могут быть получены, например, соосаждением каталитически активных материалов в соответствии с известными методами 25 получения катализаторов, описанными в литературе.

Перед контактом с подаваемым газом катализаторы переводят в их активную форму, которая для катализатора гидратации представляет собой водородную форму, полученную при ионном обмене катализатора с раствором донора протонов. 30 Катализатор разложения метанола обычно активируют путем контакта катализатора с восстановительным газом.

Использование этого катализатора приводит к увеличению производительности, и катализатор активен как при более низких температурах, так и при температурах выше 350°C.

35 Подходящие формы катализатора представляют собой экструдаты, таблетки, грануляты и тому подобное, причем обычно используют их в неподвижном слое из твердых частиц катализатора.

Секция конверсии может включать единственную стадию конверсии или сочетание 40 стадий конверсии. Вариант осуществления изобретения включает процесс, где, по меньшей мере, одна стадия конверсии представляет собой стадию конверсии при умеренной температуре или высокой температуре. Другой вариант осуществления изобретения включает процесс, где за стадией конверсии при умеренной температуре или высокой температуре следует стадия конверсии при низкой температуре. Другие 45 сочетания стадий конверсии также возможны и охвачены способом в соответствии с изобретением.

В данном изобретении под термином «конверсия при низкой температуре» понимается температура от 200°C, под «конверсией при умеренной температуре» 50 понимается температура до 310°C, а под «конверсией при высокой температуре» температура до 360°C.

Синтез-газ с водяным паром может быть получен из различных источников, например, он может быть газом реформинга с водяным паром, вторичного

реформинга, автотермического реформинга или расположенного выше по ходу предварительного реформинга.

Специфический вариант осуществления изобретения включает процесс, где поток углеводорода и водяного пара сначала подвергают предварительному реформингу, чтобы получить метан, а затем реформингу с водяным паром, чтобы получить газ, содержащий окись углерода, перед вводом в стадию конверсии в процессе в соответствии с изобретением. После реакции конверсии полученный водород отделяют, а непрореагировавший диметиловый эфир повторно возвращают в устройство предварительного реформинга или на стадию конверсии.

Преимущества способа в соответствии с изобретением иллюстрируются в следующих примерах.

Примеры

В примерах использованы следующие катализаторы:

Катализатор А	МК121 - катализаторы синтеза метанола от Haldor Topsøe A/S, включающие окиси меди, цинка и алюминия.
Катализатор Б	ZSM-5, кристаллический алюмосиликатный цеолит, описанный в патенте США номер 3702886.

Примеры 1-3 служат чтобы продемонстрировать сферу изобретения с использованием смеси указанных выше катализаторов. В этих примерах демонстрируют, как производство водорода может быть существенно улучшенным и иметь высокую производительность.

Пример 1

15 г катализатора А смешивают с 15 г катализатора Б. Катализатор восстанавливают в разбавленном водороде (1-5 об.%) при 185°C и давлении 0,1 МПа. После восстановления катализатора используют синтез-газ, содержащий 43,1% водорода, 14,3% окиси углерода, 11,1% двуокиси углерода и 31,5% азота. Давление увеличивают до 2,5 МПа и температуру поднимают до 237°C. Одновременно с синтез-газом подают смесь ДМЭ и воды в мольных отношениях от 1 до 3. Поток сухого газа составляет 50 л при н.у. в час, в то время как поток ДМЭ и воды составляет 6,8 л при н.у. в час. В дополнение к сухому синтез-газу и смеси ДМЭ/вода испаряют 20,0 г в час воды и одновременно подают с другими компонентами. Выходящий газ анализируют после конденсации остатка водяного пара и полученного метанола. При этих условиях концентрации СО на выходе составляет 0,58%, а концентрации СО₂ на выходе составляет 22,2%.

При этих условиях измеренная температура на выходе равна 244°C непосредственно после слоя катализатора, а поток жидкости на выходе из реактора равен 15,1 г в час с концентрацией метанола 1,27% по весу и только следами ДМЭ. Сухой газ на выходе содержит 0,035% моля ДМЭ. Это соответствует конверсии ДМЭ (К ДМЭ):

$$K(\text{ДМЭ}) = (\text{ДМЭ}_{\text{поток}_{\text{вход}}} - \text{ДМЭ}_{\text{поток}_{\text{выход}}}) / \text{ДМЭ}_{\text{поток}_{\text{вход}}} \times 100\% = 98,52\%.$$

Конверсию окиси углерода рассчитывают как К (СО):

$$K(\text{СО}) = (\text{СО}_{\text{поток}_{\text{вход}}} - \text{СО}_{\text{поток}_{\text{выход}}}) / \text{СО}_{\text{поток}_{\text{вход}}} \times 100\% = 94,35\%.$$

Производительность производства водорода рассчитывают как Прв (Н₂): Прв (Н₂) = (водород_{поток_{вход}} - водород_{поток_{выход}}) / масса катализатора = 547 (л при н.у. Н₂) / кг в час.

Результаты приведены в таблице 1.

Примеры 2 и 3

Пример 1 повторяли в примерах 2 и 3 за исключением того, что температура на

входе была повышена до 278°C и 318°C соответственно.

Таблица 1			
Пример	1	2	3
Темп. на входе (°C)	237	278	318
Темп. на выходе (°C)	244	278	313
Поток сухого газа на входе (л при н.у./ч)	50	50	50
Поток ДМЭ/вода (1:3) (л при н.у./ч)	6,8	6,8	6,8
Поток пара на входе (г/ч)	20,0	20,0	20,0
Поток сухого газа на выходе (л при н.у./ч)	69,6	70,0	69,7
Поток жидкости на выходе (г/ч)	15,2	15,1	15,4
[MeOH] _{выход} (% по весу)	1,27	0,36	0,10
[CO] _{выход} (моль.%)	0,58	0,86	1,39
К (ДМЭ)	98,52	99,90	99,99
К (CO)	94,35	91,57	86,4
Прв (H ₂) (л при н.у./кг в час)	547	555	545

Формула изобретения

1. Способ получения обогащенного водородом потока, включающий контакт газа, содержащего окись углерода и воду, а также диметиловый эфир или смесь диметиловый эфир/метанол, по меньшей мере, в одну стадию конверсии в присутствии катализатора гидратации диметилового эфира, включающего алюмосиликатный цеолит, и катализатора разложения метанола, включающего медь, цинк и алюминий.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор гидратации диметилового эфира включает алюмосиликатный цеолит ZSM-5 в его водородной форме.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна стадия конверсии представляет собой стадию конверсии при умеренной температуре или высокой температуре.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что за стадией конверсии при умеренной температуре или высокой температуре следует стадия конверсии при низкой температуре.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что газ, содержащий окись углерода, получают путем риформинга углеводородного сырья.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что перед стадией риформинга углеводородное сырье подвергают предварительному риформингу с получением метана.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что непрореагировавший диметиловый эфир отделяют от продуктов стадии конверсии и возвращают на стадию предварительного риформинга или стадию конверсии.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура на входе стадии конверсии составляет, по меньшей мере, 200°C.

