

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992624** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.04.20

(51) Int. Cl. **C01B 3/32** (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.05.03

(54) СПОСОБ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ОКСИГЕНАТОВ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УКАЗАННОМ СПОСОБЕ

(31) **РА 2017 00294**

(32) **2017.05.10**

(33) **DK**

(86) **PCT/EP2018/061269**

(87) **WO 2018/206376 2018.11.15**

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

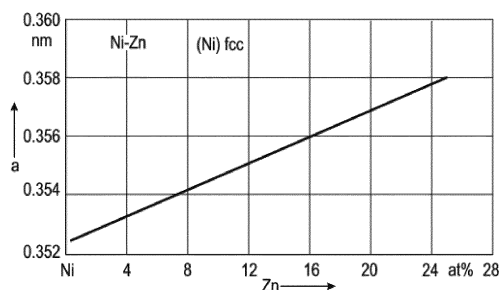
(72) Изобретатель:

**Хойлунд Нильсен Поль Эрик, Ольсен
Браен Кьергаард, Лемус-Егрес Ливед
Ё. (DK)**

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) В способе парового риформинга оксигенатов, в частности риформинга при низких соотношениях пар/углерод (П/У), осуществляют конверсию исходного газа, содержащего оксигенаты, такие как этанол, в синтез-газ над катализатором на основе тройного карбида. Затем газа, прошедший риформинг, либо преобразуют в целевые химические вещества, либо смешивают с исходным потоком, поступающим в риформер в установке, например в установке для производства аммиака или метанола. Предпочтительным тройным карбидом является никель-цинковый карбид.



A1

201992624

201992624

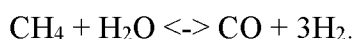
A1

Способ парового риформинга оксигенатов и катализаторы для использования в указанном способе

Настоящее изобретение относится к способу парового риформинга оксигенатов и к новому катализатору для использования в указанном способе. В частности, таким новым катализатором является тройной никель-цинковый карбид.

Паровой риформинг представляет собой важный промышленный процесс, в ходе которого осуществляют конверсию природного газа в синтез-газ (CO и H₂).

При высоких температурах (700 - 1100°C) и в присутствии катализатора на основе металла, как правило, никеля, пар реагирует с метаном с выходом монооксида углерода и водорода в соответствии с реакцией:



Затем синтез-газ преобразуют в более ценные химические вещества, такие как аммиак и метанол. Поскольку паровой риформинг выступает в качестве источника водорода, он также имеет потенциальную важность для любой развивающейся экономики водородной энергетики. Реакцию парового риформинга традиционно проводят с использованием катализатора на основе никеля из-за относительно низкой стоимости и высокой активности никеля. Основной технологической проблемой для никелевых катализаторов является образование нагара (то есть кокса), что приводит к дезактивации катализатора. Другие переходные металлы, такие как Ru, Rh, Pd, Ir и Pt, также проявляют высокую активность и селективность в отношении парового риформинга и обладают высокой устойчивостью к нагарообразованию. Однако эти материалы редко встречаются в природе, а их использование является очень затратным. Следовательно, необходимы новые материалы, устойчивые к нагарообразованию.

Оксигенаты представляют собой соединения, содержащие в химической структуре кислород. Наиболее часто используемыми оксигенатами являются спирты и простые эфиры.

Паровой риформинг оксигенатов, таких как этанол, над катализаторами, не содержащими благородных и редких металлов, затруднен, особенно при низких

отношениях пар/углерод (П/У), из-за риска нагарообразования. Несмотря на то, что одним из способов снизить нагарообразование является легирование простого металла (поскольку в кристаллической решетке центры нуклеации углерода становятся физически разделенными), все еще имеется потребность в эффективных и надежных катализаторах парового риформинга оксигенатов.

Несколько стабильных тройных карбидов, таких как никель-цинковый карбид, описаны Н.Н. Stadelmaier и L.J. Huetter в "Ternary Carbides of the Transition Metals Nickel, Cobalt, Iron, Manganese with Zinc and Tin" (Acta Metallurgica 7, 415-419 (1959)). В трехкомпонентных системах Co-Sn-C, Fe-Sn-C, Ni-Zn-C, Co-Zn-C и Fe-Zn-C были обнаружены двойные карбиды, соответствующие формуле T_3BC_x , где Т означает переходный металл. Такие карбиды имеют упорядоченную гранецентрированную кубическую структуру. В литературе ранее не описаны каталитические свойства этих карбидов.

Тем не менее, определенные тройные карбиды обладают интересными каталитическими свойствами. Таким образом, $Ni_3ZnCo_{0.7}$ представляет собой селективный катализатор синтеза метанола, однако, он обладает довольно слабой активностью. Тем не менее, неожиданно было обнаружено, что он обладает высокой активностью при конверсии оксигенатов, таких как этанол и н-пропанол, а также уксусная кислота и этиленгликоль, в синтез-газ.

В известном уровне техники катализаторы на основе карбида описываются редко. В документе WO 2016/062551 A1 того же заявителю описан способ каталитического получения цианистого водорода из метана и аммиака, при котором используют каталитический материал, содержащий на подложке первый и второй металл. Подложкой может являться, например, карбид, а первый и второй металл могут быть выбраны из Fe, Co и Ni и из Sn, Zn и In соответственно. В документе US 2002/0198101 A1 описан способ получения синтез-газа, то есть газовой смеси, содержащей CO и H_2 , из низших алканов с использованием катализатора на основе карбида металла.

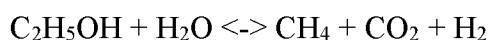
Способы парового риформинга оксигенатов описаны в WO 2012/154042 A1 и в US 2014/0134098 A1, где используют катализаторы, отличные от тройных карбидов. В указанной международной заявке катализатор представляет собой катализатор парового риформинга с наружным нагревом, например, катализатор на основе никеля, а в указанной заявке на патент США катализатор содержит

металл/металлический промотор на катализаторе на основе смеси никель/переходный металл на подложке из оксида металла с высокоэнергетической структурой.

Документ WO 2014/078226 A1 относится к низкотемпературному риформингу оксигенатов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем, содержащим катализатор на основе металла, выбранный из Au, Ni, Cu, Fe, K, MgO, CeO₂, Al₂O₃ и их комбинаций.

До настоящего времени процедура предварительного риформинга оксигенатов с достаточной эффективностью не описана. Использовали два подхода: либо исключение оксигенатов из процесса, либо их обработку в потоке, содержащем существенный избыток водорода. Тем не менее, было обнаружено, что группа тройных карбидов может быть эффективно использована в качестве катализаторов парового риформинга оксигенатов.

Таким образом, настоящее изобретение относится к новому способу парового риформинга оксигенатов, в частности, риформинга при низких соотношениях пар/углерод (П/У), при котором осуществляют конверсию исходного газа, содержащего оксигенаты, такие как этанол, в синтез-газ в соответствии с реакциями



над никель-цинковым карбидным катализатором,

при этом газ, прошедший риформинг, затем либо преобразуют в целевые химические вещества, либо смешивают с исходным потоком, поступающим в риформер в установке, например, в установке для производства аммиака или метанола.

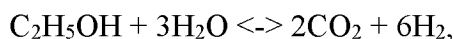
Изобретение также относится к катализатору парового риформинга для использования в указанном способе, причем указанный катализатор состоит из никельсодержащего катализатора парового риформинга, на который в качестве верхнего слоя нанесен тройной карбид.

Как правило, после реактора сдвига водяного газа (СВГ) или реактора синтеза метанола в конденсатах будут присутствовать небольшие количества

оксигенатов. При использовании катализатора по изобретению возможна рециркуляция оксигенатов. В процессе синтеза аммиака конденсаты, содержащие этанол и уксусную кислоту, могут рециркулироваться в слой катализатора вместе с метанолом и водой при условии, что слой катализатора включает верхний слой катализатора по изобретению. Аналогичным образом, в установке синтеза метанола высшие спирты могут рециркулироваться через предварительный риформер, опять же, при условии, что слой катализатора включает верхний слой катализатора по изобретению.

Катализатор по настоящему изобретению может быть получен путем

- смешивания этанола с водой в отношении, соответствующем реакции



- добавления небольшого количества метанола,
- получения никельсодержащего катализатора с использованием выбранной процедуры пропитки, и
- подачи реакционной смеси в поток азота и пропускание ее над катализатором при соответствующей температуре под давлением в диапазоне от давления окружающей среды до 5 МПа.

Процедуру пропитки предпочтительно выбирают из: совместной пропитки оксида алюминия никелем и цинком, пропитки никелевого катализатора парового риформинга цинком и пропитки цинк-алюмооксидной шпинели никелем.

Например, слой катализатора получают путем пропитки оксида цинка и цинк-алюмооксидной шпинели, такой как шпинель заявителя SK-501, количеством нитрата никеля, соответствующим примерно 5 мас.% Ni. Перед реакцией конверсии катализатора восстанавливают с использованием водорода и метанола. Другие эксперименты показали, что этот подход обеспечивает образование целевого никель-цинкового карбида.

Реакционную смесь с помощью насоса подают в поток азота и пропускают над катализатором при давлении, близком к давлению окружающей среды. Температура может варьироваться в диапазоне от комнатной температуры до приблизительно 800 - 900 °C.

Метанол в реакционной смеси обеспечивает стабильность карбидной фазы на подаче. Риформинг этанола практически завершается при 400 °С. Какого-либо повышения давления, которое происходит в экспериментах с другими никелевыми катализаторами, не наблюдается.

Ниже настоящее изобретение поясняется в следующем экспериментальном разделе. В частности, провели серию экспериментов по паровому риформингу оксигенатов с использованием ряда катализаторов на основе Ni-Zn, включая никелевый катализатор парового риформинга R-67 заявителя, пропитанный цинком. Подробные сведения о проведенных экспериментах приведены в экспериментальном разделе ниже.

Экспериментальный раздел

Использовали три катализатора на основе Ni-Zn: (1) совместная пропитка Al_2O_3 никелем и цинком, (2) R-67 с пропиткой Zn и (3) SK-501 с пропиткой Ni.

Краткое описание чертежей:

На Фиг. 1 показан параметр решетки для твердого раствора гранецентрированного кубического никеля в системе Ni-Zn в соответствии с указанным выше документом Stadelmaier и Huettel.

На Фиг. 2 приведены данные по термодинамической активности для твердых растворов Ni и Zn при 1100 К согласно указанному документу.

На Фиг. 3 показан измеренный состав газа на выходе в опыте № 1 по метанолу, этанолу, метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 4,5 об.% метанола и 4,5 об.% этанола в азоте; общий расход 100 нмл/мин.; температура 500°C,

На Фиг. 4 показан измеренный состав газа на выходе в опыте № 2 по этанолу, метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 3,27 об.% этанола и 9,82 об.% воды в азоте (П/У = 1,5); общий расход 100 нмл/мин.,

На Фиг. 5 показано равновесие (экв.) и измеренный состав газа на выходе в опыте № 2 по метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 3,27 об.% этанола и 9,82 об.% воды в азоте (П/У = 1,5),

На Фиг. 6 и 7 показан риформинг пропанола в опыте № 5; измеренный состав газа на выходе по метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 1400 ч./млн. по объему метанола, 2,05 об.% пропанола и 10,21 об.% воды в азоте (П/У = 1,63),

На Фиг. 8 показан риформинг этанола в опыте № 5; измеренный состав газа на выходе по этанолу, метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 1300 об.% метанола, 3,24 об.% этанола и 9,72 об.% воды в азоте (П/У = 1,47). Общий поток: 100 нмл/мин.

На Фиг. 9 показан риформинг этанола и уксусной кислоты в опыте № 5; измеренный состав газа на выходе по этанолу, метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 2100 об.% метанола, 1,99 об.% этанола, 1,98 об.% уксусной кислоты и 9,94 об.% воды в азоте (П/У = 1,22). Общий поток: 100 нмл/мин. и

На Фиг. 10 показан риформинг этанола и гликоля в опыте № 5; измеренный состав газа на выходе по метану, монооксиду углерода и водороду в функциональной зависимости от времени. Условия на подаче: 1900 ч./млн. по объему метанола, 1,99 об.% этанола, 2,13 об.% уксусной кислоты и 4,26 об.% воды в азоте (П/У = 0,95). Общий поток: 100 нмл/мин.

Эксперименты проводили в ТРХ-3А с использованием U-образного кварцевого реактора с внутренним диаметром 4 мм. Каждый тест проводили с загрузкой катализатора 600 мг (фракция сита: 300-600 мкм) между двумя слоями кварцевой ваты. Температуру реактора измеряли с использованием термопары, закрепленной снаружи реактора.

Перед каждым экспериментом осуществляли восстановление указанного катализатора в 10 об.% водорода в азоте при 200 нмл/мин. с использованием 5 об.% метанола или без него. В Таблице 1 ниже приведена точная процедура восстановления, используемая в каждом эксперименте.

В ходе экспериментов смесь кислород/вода с помощью шприцевого насоса подавали в испаритель (стальная труба 1/8 дюйма, заполненная SiC) и смешивали с азотом, как правило, до общего расхода газа 100 нмл/мин. В Таблице 1 также приведен перечень конкретных отношений оксигенатов и отношений пар/углерод (П/У), использованных в каждом эксперименте.

Таблица 1

Обзор экспериментов по риформингу оксигенатов

№ опыта	Катализатор	Предварительная обработка	Оксигенат(ы) (Пар/углерод)
1	12 мас.% Ni, 16 мас.% Zn/Al ₂ O ₃	Нагрев до 600°C при 5°C/мин. в 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.). Обработка при 600°C в течение 6 ч. в 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.).	Метанол + этанол (0)
2	12 мас.% Ni, 16 мас.% Zn/Al ₂ O ₃	Загрузка реактора в опыте № 1	Этанол (1,50)
3	12 мас.% Ni, 16 мас.% Zn/Al ₂ O ₃	Обработка при 600°C в течение 6 ч. в 5 об.% метанола, 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.).	Пропанол (1,67)
4	18 мас.% Zn/R-67	Обработка при 400°C в течение 6 ч. в 5 об.% метанола, 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.).	Пропанол (1,63)
5	6 мас.% Ni/SK-501	Нагрев до 250°C при 5°C/мин. в 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.). Обработка при 250°C в течение 0,75 ч. в 5 об.% метанола, 10 об.% H ₂ /N ₂ (200 нмл/мин.).	Пропанол (1,63) Этанол (1,47) уксусная кислота + этанол (1,22) этиленгликоль (0,95).

Характеризацию отработанных катализаторов, использованных в ходе тестирования риформинга оксигенатов, осуществляли с помощью рентгеновской дифракционной спектроскопии.

За исключением первого эксперимента П/У соответствует отношению кислород/углерод, равному примерно 2. Состав газа на выходе по водороду, монооксиду углерода, метану, этилену и этану измеряли путем газовой хроматографии (ГХ).

Результаты и обсуждение

В Таблице 2 ниже показано фазовое распределение в отработанных катализаторах, измеренное методом рентгеновской дифракционной спектроскопии. В отработанных образцах опытов № 2 и 3, где использовали один и тот же образец, никель-цинковые карбиды не обнаружены. В образце из опыта № 2 цинк присутствует лишь в виде ZnAl_2O_4 , при этом цинк, вероятно, присутствует в фазе шпинели, как описано для отработанного катализатора из опыта № 3. Эти результаты показывают, что в ходе экспериментов оксид цинка, первоначально присутствующий на поверхности катализатора, был поглощен подложкой из оксида алюминия, например, из-за присутствия пара в реакционном газе. В обоих образцах обнаружен графит (или его следовые количества). Образец из опыта № 4 содержит Ni_3ZnC , Ni , ZnO и MgO . Вероятно, что некоторое количество ZnO , которым была пропитана поверхность никелевого катализатора R-67, было заменено MgO в шпинели. Для отработанного катализатора из опыта № 5 были обнаружены две фазы никелевого сплава с постоянными решетки 3,618 и 3,568 соответственно. В соответствии с документом Stadelmaier и Huettel (указанном выше), в котором впервые описано существование никель-цинкового карбида, была обнаружена фаза $\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0,7}$ с постоянной решетки 3,65 кХ (что приблизительно равно 3,65 Å) и вторая фаза с параметром решетки 3,53 - 3,55 кХ в зависимости от содержания цинка. Вторая фаза соотносилась с твердым раствором Ni и Zn . Однако образование бинарной фазы Ni-Zn (с постоянной решетки 3,568 Å) в ходе опыта № 5 крайне маловероятно. Содержание цинка в таком сплаве будет составлять приблизительно 20 ат.% согласно Фиг. 1. Из Фиг. 2 видно, что активность Zn (при 1100 К) в такой системе является довольно низкой. Таким образом, сомнительно, что в ходе этапа восстановления (температура 250 °С) или в ходе эксперимента (макс. температура 600°С, П/У = 1,63) произошло восстановление ZnO с образованием этого сплава.

Результаты рентгеновской дифракционной спектроскопии показывают, что для обеспечения образования никель-цинкового карбида следует использовать носитель шпинели, предпочтительно ZnAl_2O_4 вместо Al_2O_3 .

Таблица 2

Результаты дифракционного рентгеновского анализа (XRD)

№ опыта	Уточнение по Ритвельду по данным дифракционного рентгеновского анализа
2	8.7 мас.% Ni, 14.9 мас.% графита, 32.1 мас.% γ -Al ₂ O ₃ и 44.3 мас.% ZnAl ₂ O ₄ (a = 8.042 Å).
3	(Неопределенное уточнение по Ритвельду) 0.7 мас.% Ni, 3.1 мас.% α -Al ₂ O ₃ и 96.3 мас.% шпинели (a = 8.012 Å). Следовые количества графита не могут быть исключены.
4	7.4 мас.% Ni ₃ ZnC (a = 3.652 Å), 3.6 мас.% Ni, 8.9 мас.% ZnO, 8.8 мас.% MgO, 4.4 мас.% α -Al ₂ O ₃ и 66.9 мас.% шпинели (a = 8.081 Å).
5	0.5 мас.% Ni-сплава 1 (a = 3.618 Å) и 11.9 мас.% Ni-сплава 2 (a = 3.568 Å) плюс 8.6 мас.% ZnO, 19.7 мас.% графита и 59.3 мас.% шпинели (a = 8.094 Å).

На Фиг. 3 показана концентрация на выходе метанола, этанола, метана, монооксида углерода и водорода, измеренная в ходе опыта № 1 с общим расходом 100 нмл/мин. газа, содержащего 4,5 об.% метанола и 4,5 об.% этанола в азоте, при температуре реактора 500 °С. Из Фигуры видно, что полную конверсию спиртов осуществляют при 500 °С, а производство метана, монооксида углерода и водорода довольно стабильно в течение всего периода измерения. Образование этилена или этана не происходило. На Фигуре не показан весь углерод в исходном потоке. В то время как в ходе эксперимента также был получен диоксид углерода (однако его количество не определяли), оставшийся углерод не мог быть только в форме диоксида углерода, так как содержание кислорода в исходном потоке было слишком низким. Следовательно, возможно, что в ходе эксперимента на катализаторе образовались твердые углеродные частицы. Это также подтверждается тем фактом, что путем дифракционного рентгеновского анализа в отработанном катализаторе из опыта № 2, в котором повторно использовали катализатор из эксперимента № 1, было обнаружено значительное количество графита (14,9 мас.%).

На Фиг. 4 показана концентрация на выходе этанола, метана, монооксида углерода и водорода, измеренная в ходе риформинга этанола в опыте № 2 при 400

- 550°C. Использовали общий расход 100 нмл/мин. исходного потока, содержащего 3,27 об.% этанола и 9,82 об.% водяного пара (что соответствует П/У 1,5) в азоте. Как видно из Фигуры, полная конверсия этанола происходит при 400 °C. Как и ожидалось, с увеличением температуры количество образующегося метана уменьшается, в то время как количество монооксида углерода и водорода увеличивается. Фактически, как показано на Фиг. 5, между составом газа на выходе и равновесным составом существует превосходное соответствие.

Для риформинга пропанола в опыте № 3 использовали свежую загрузку катализатора на основе Ni-Zn/Al₂O₃. Общий расход газа, содержащего 2,07 об.% пропанола и 10,35 об.% воды (П/У = 1,67) в азоте, составлял 100 нмл/мин. Несмотря на то, что при 400 °C наблюдалась полная конверсия пропанола, перепад давления в реакторе быстро увеличивался, и поэтому эксперимент был прерван. Неэффективность использования этого катализатора вероятнее всего обусловлена тем, что цинк поглощается подложкой из оксида алюминия, а не образует тройной карбид с никелем, чему способствует, например, несколько более высокое содержание воды по сравнению с опытом № 2.

В ходе опыта № 4 для риформинга пропанола использовали катализатор на основе Zn/R-67. В этом эксперименте в состав исходного потока входило 1400 ч./млн. по объему метанола, 2,07 об.% пропанола и 10,18 об.% воды (П/У = 1,63) в азоте. Как и в предыдущем примере, эксперимент был прерван из-за увеличения перепада давления в реакторе. В то время как рентгенодифракционным методом в отработанном катализаторе был обнаружен никель-цинковый карбид, в этом образце также было обнаружено (см. Таблицу 2) некоторое количество свободного никеля (которое могло способствовать нагарообразованию).

В ходе опыта № 5 риформинг пропанола осуществляли с использованием катализатора на основе Ni/SK-501. В этом случае в состав исходного газа входило 1400 ч./млн. по объему метанола, 2,05 об.% пропанола и 10,21 об.% воды (П/У = 1,63) в азоте. Используемый общий расход газа составлял 100 - 150 нмл/мин. На Фиг. 6 и Фиг. 7 показан полученный состав газа на выходе по метану, этилену, этану, монооксиду углерода и водороду, измеренный при температурах в диапазоне 400 - 600 °C. Как видно из Фигур, основными продуктами являются монооксид углерода и водород (а также, вероятно, диоксид углерода). Как и ожидалось, производство монооксида углерода и водорода увеличивается с

увеличением температуры. При любых условиях производится очень небольшое количество углеводородов. Несмотря на то, что оборудование, используемое для газовой хроматографии, не было откалибровано для количественной оценки пропанола, хроматограммы подтверждают полную конверсию пропанола при 400 °C.

На Фиг. 8 показаны результаты риформинга этанола при 400 ° C при той же загрузке катализатора. В состав исходного потока входило 1300 ч./млн. по объему метанола, 3,24 об.% этанола и 9,72 об.% воды ($P/U = 1,47$) в азоте, а общий расход составлял 100 нмл/мин. Как видно из Фигуры, при 400 °C происходит полная конверсия этанола в метан, монооксид углерода и водород. Производятся лишь незначительные количества этилена и этана.

В опыте № 5 также была предпринята попытка парового риформинга смеси этанола и уксусной кислоты, при этом использовали расход 100 нмл/мин. для исходного потока, состоящего из 1900 ч./млн. по объему этанола, 1,98 об.% уксусной кислоты и 9,94 об.% воды ($P/U = 1,22$) в азоте. На Фиг. 9 показан полученный состав газа на выходе по этанолу, метану, этилену, этану, монооксиду углерода и водороду, измеренный при температурах в диапазоне 400 - 500 °C. Опять же, основными продуктами являются метан, монооксид углерода и водород (а также диоксид углерода). На каждом температурном этапе наблюдалась тенденция к незначительному уменьшению количества этих трех соединений, что может вызвать дезактивацию катализатора. Помимо нескольких измерений, на схеме показана полная конверсия этанола. К сожалению, уксусная кислота не обнаруживается надлежащим образом с помощью газовой хроматографии, поэтому ее степень конверсии неизвестна. На хроматограммах присутствовали неидентифицированные пики.

Наконец, при 400 и 500 °C проводили паровой риформинг этиленгликоля, аналогично опыту № 5. Газовую смесь, состоящая из 1900 ч./млн. по объему метанола, 2,13 об.% этиленгликоля и 4,26 об.% воды ($P/U = 0,95$), подавали в реактор с расходом 100 нмл/мин. На Фиг. 10 показан состав газа на выходе по метану, этилену, этану, монооксиду углерода и водороду. При 400 °C может осуществляться лишь количественное определение водорода, за исключением первой точки данных, где было измерено некоторое количество монооксида углерода. Аналогично риформингу этанола и уксусной кислоты, производство

водорода с течением времени снижается. При 500 °С было получено также некоторое количество монооксида углерода и незначительное количество метана. Степень конверсии этиленгликоля неизвестна, так как он не обнаруживается надлежащим образом с помощью газовой хроматографии. На хроматограммах присутствовали неидентифицированные пики.

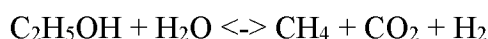
В завершение, осуществляли паровой риформинг этанола, пропанола, уксусной кислоты и этиленгликоля, соответственно, с использованием ряда катализаторов на основе Ni-Zn. Использованное постоянное отношение кислород/углерод составляло 2.

Риформинг этанола успешно осуществляли на катализаторе на основе 12 мас.% Ni, 16 мас.% Zn//Al₂O₃, с получением газовых составов, близких к равновесию. Тем не менее, при риформинге пропанола над тем же катализатором происходило быстрое увеличение перепада давления в реакторе. Дифракционный рентгеновский анализ отработанного катализатора показал, что происходило образование ZnAl₂O₄, а не никель-цинкового карбида. Паровой риформинг пропанола над катализатором на основе 18 мас.% Zn/R-67 также привел к засорению реактора. В этом примере с помощью дифракционного рентгеновского анализа можно обнаружить как Ni₃ZnC, так и свободный никель. Над катализатором на основе 6 мас.% Ni/SK-501 может осуществляться риформинг как пропанола, так и этанола. Было обнаружено, что над тем же катализатором также возможен паровой риформинг смеси этанол/уксусная кислота, а также этиленгликоля, однако, с некоторыми признаками дезактивации. В отработанном катализаторе никель был обнаружен исключительно в виде сплавов.

Образование никель-цинкового карбида имеет решающее значение для предотвращения нагарообразования при низких отношениях пар/углерод. Для этого необходимо использование подложки, не имеющей (дополнительного) сродства к образованию шпинели с цинком. Очевидно, что в этом отношении предпочтительно выбрать ZnAl₂O₄.

Формула изобретения

1. Способ парового риформинга оксигенатов, в частности, риформинга при низких соотношениях пар/углерод (П/У), при котором осуществляют конверсию исходного газа, содержащего оксигенаты, такие как этанол, в синтез-газ в соответствии с реакциями



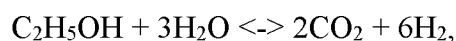
над никель-цинковым карбидным катализатором,

при этом газ, прошедший риформинг, затем либо преобразуют в целевые химические вещества, либо смешивают с исходным потоком, поступающим в риформер в установке, например, в установке для производства аммиака или метанола.

2. Катализатор парового риформинга для использования в способе по п. 1, причем указанный катализатор состоит из никельсодержащего катализатора парового риформинга, на который в качестве верхнего слоя нанесен тройной карбид.

3. Катализатор парового риформинга по п. 2, который получают путем

- смешивания этанола с водой в отношении, соответствующем реакции



- добавления небольшого количества метанола,
- получения никельсодержащего катализатора с использованием выбранной процедуры пропитки, и

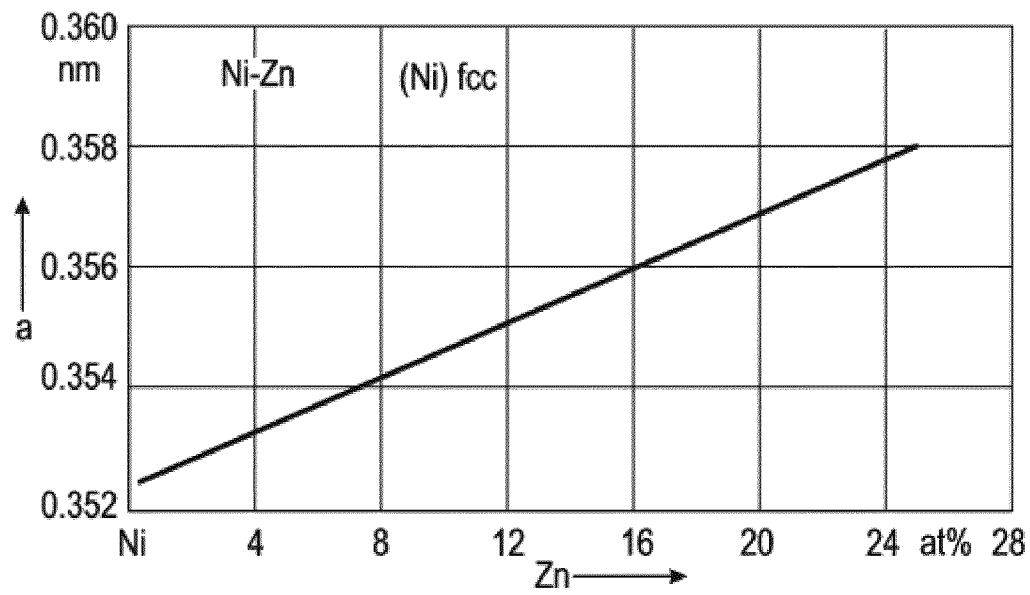
- подачи реакционной смеси в поток азота и пропускание ее над катализатором при соответствующей температуре под давлением в диапазоне от давления окружающей среды до 5 МПа.

4. Катализатор по п. 3, **отличающийся тем**, что процедура пропитки выбрана из:

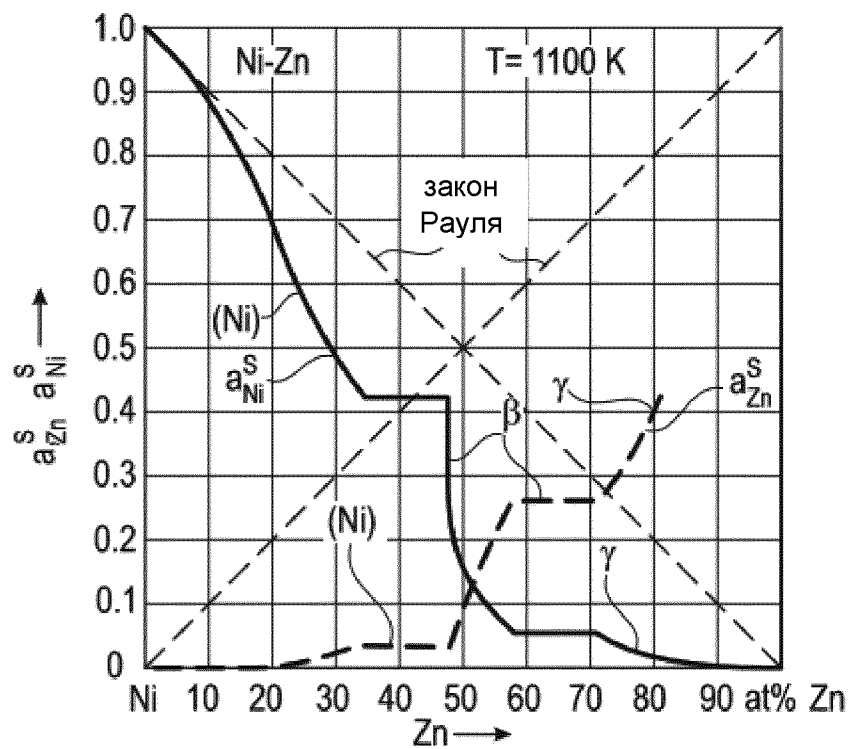
- совместной пропитки оксида алюминия никелем и цинком;

- пропитки никелевого катализатора парового риформинга цинком; и
- пропитки цинк-алюминиевой оксидной шпинели никелем.

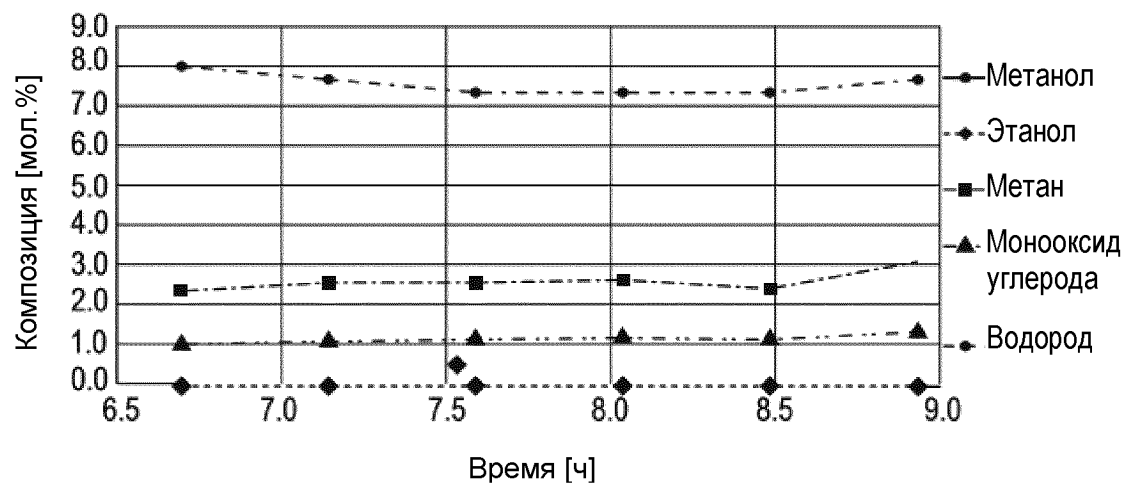
5. Катализатор по п. 3, **отличающийся тем**, что соответствующая температура находится в диапазоне от комнатной температуры до приблизительно 800 - 900°C.



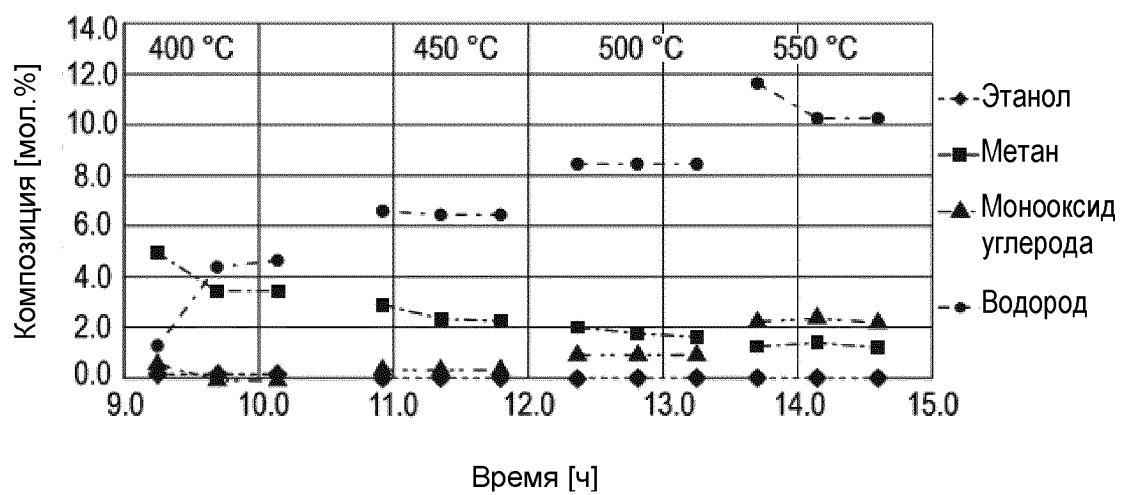
Фиг. 1



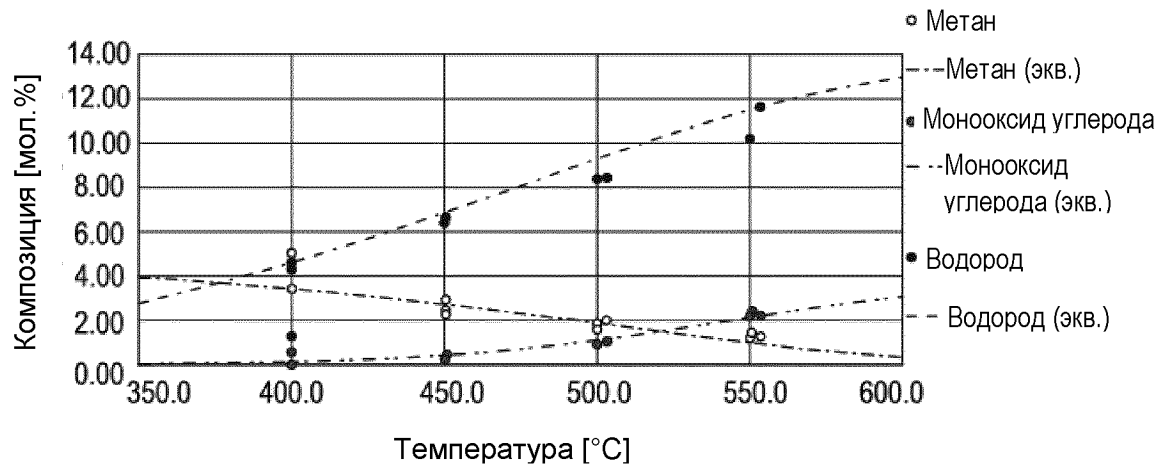
Фиг. 2



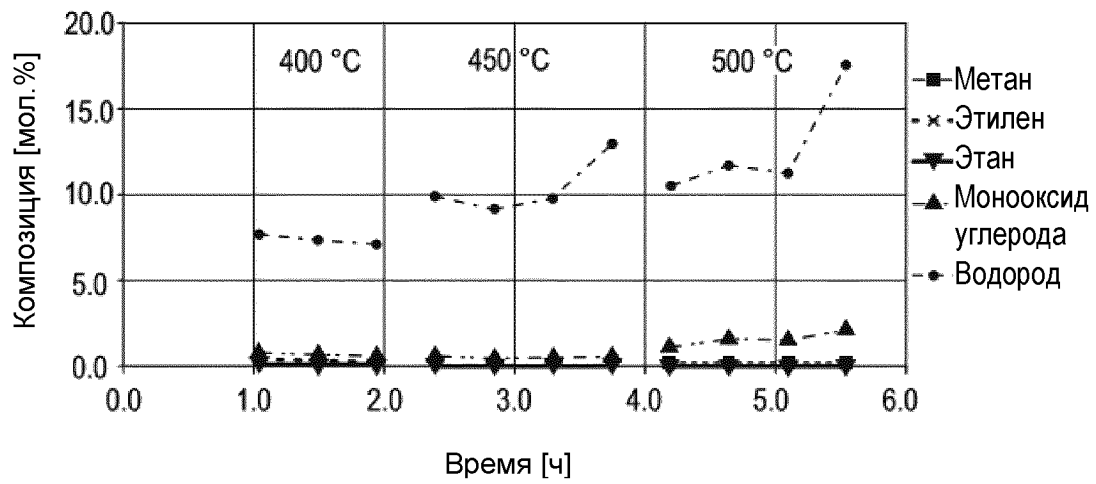
Фиг. 3



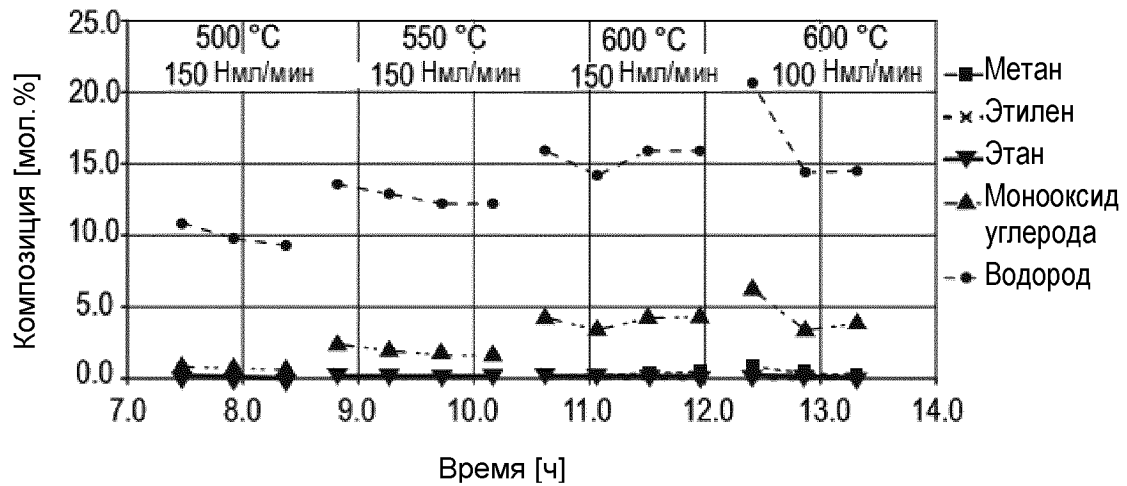
Фиг. 4



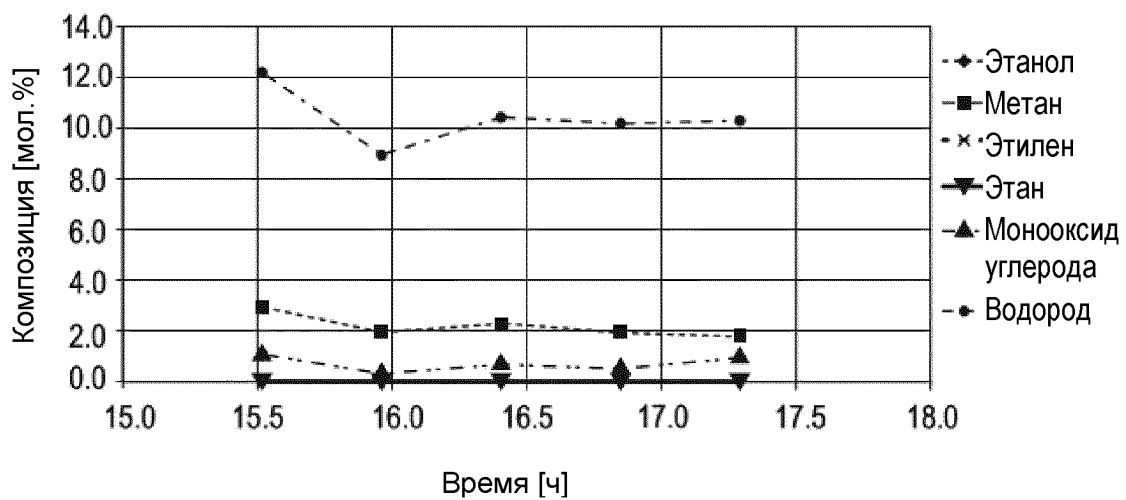
Фиг. 5



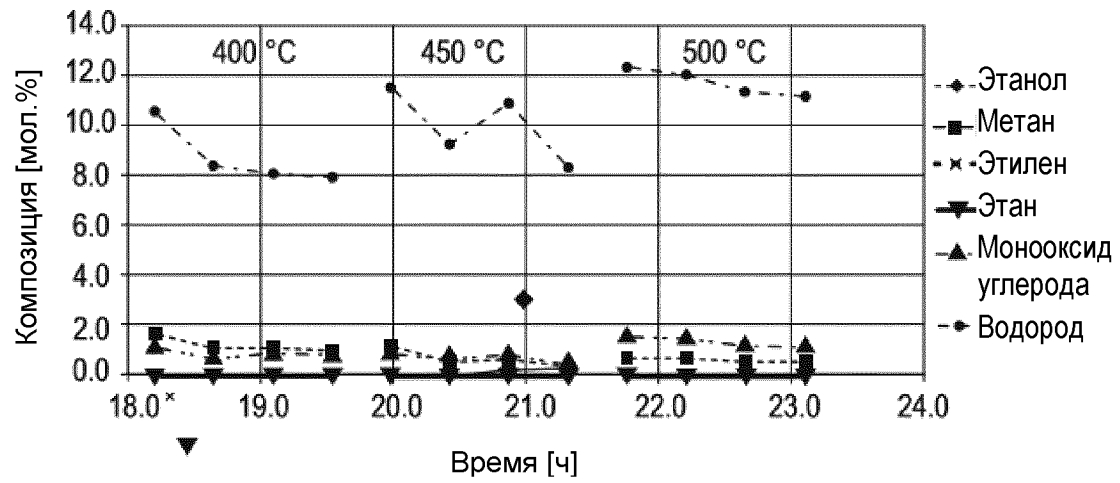
Фиг. 6



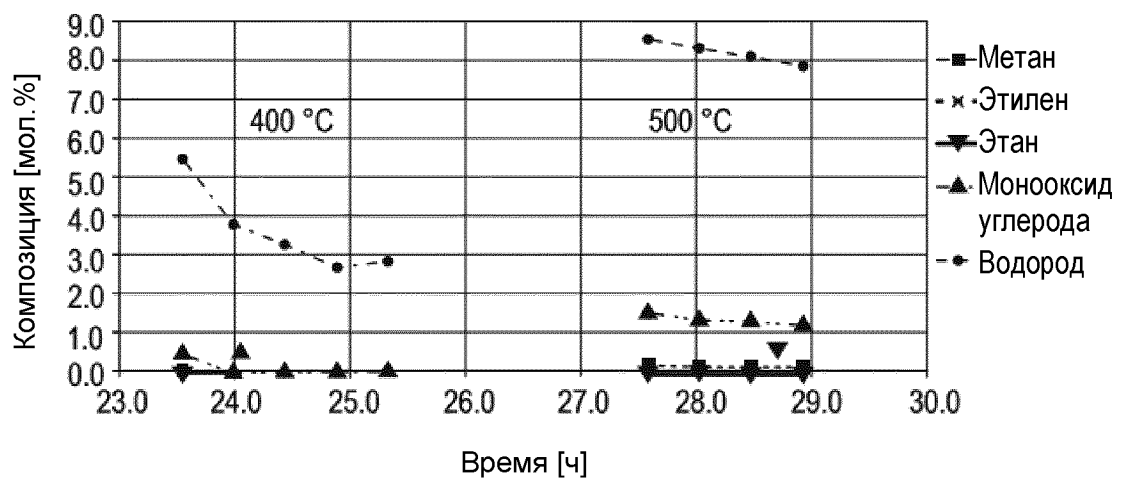
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10