



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009137652/05, 13.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.10.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.10.2009

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2011 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 27.07.2011 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2325219 C1, 27.05.2008. SU 1197997 A1,
15.12.1985. RU 2144494 C1, 20.01.2000. WO
2008031024 A1, 13.03.2008. US 6793711 A,
21.09.2004. EA 002444 B1, 25.04.2002. US
5306411 A, 26.04.1994.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
ИНХС РАН, Рук. пат. гр. Г.Ф. Ивановой

(72) Автор(ы):

Цодиков Марк Вениаминович (RU),
Тепляков Владимир Васильевич (RU),
Жмакин Вячеслав Викторович (RU),
Федотов Алексей Станиславович (RU),
Бухтенко Ольга Владимировна (RU),
Жданова Татьяна Николаевна (RU),
Хаджиев Саламбек Наирович (RU),
Куркин Виктор Иванович (RU),
Уваров Валерий Иванович (RU),
Голубев Константин Борисович (RU),
Николаев Сергей Александрович (RU),
Моисеев Илья Иосифович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (RU),
Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности и
торговли Российской Федерации
(МИНПРОМТОРГ РОССИИ) (RU)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано для получения синтез-газа из легких углеводородов. Легкие углеводороды превращают в синтез-газ путем их конверсии с углекислым газом при повышенной температуре и давлении в фильтрационном режиме на каталитической пористой мембране, содержащей пористый модуль, полученный вибропрессованием экзотермической смеси никеля и алюминия, с каталитическим покрытием, в качестве которого используют палладий или палладий-кобальт, или марганец, или золото-никель в количестве 0,004-0,025 мас.% по отношению к массе модуля. В качестве легких углеводородов

используют продукты неполного окисления керосина или отходящие газы процесса Фишера-Тропша при скорости подачи продуктов неполного окисления керосина в смеси с углекислым газом через каталитическую мембрану, равной 15000-25000 ч⁻¹, и скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с углекислым газом, равной 7500-8500 ч⁻¹. В качестве продуктов неполного окисления керосина используют олефины C₂-C₅, а в качестве отходящих газов процесса Фишера-Тропша используют алканы C₁-C₅. Конверсию легких углеводородов ведут при температуре 600-800°C. 4 з.п. ф-лы, 6 ил., 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2009137652/05, 13.10.2009**(24) Effective date for property rights:
13.10.2009

Priority:

(22) Date of filing: **13.10.2009**(43) Application published: **20.04.2011 Bull. 11**(45) Date of publication: **27.07.2011 Bull. 21**

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr., 29, INKhS
RAN, Ruk. pat. gr. G.F. Ivanovoj**

(72) Inventor(s):

**Tsodikov Mark Veniaminovich (RU),
Tepljakov Vladimir Vasil'evich (RU),
Zhmakin Vjacheslav Viktorovich (RU),
Fedotov Aleksej Stanislavovich (RU),
Bukhtenko Ol'ga Vladimirovna (RU),
Zhdanova Tat'jana Nikolaevna (RU),
Khadzhiev Salambek Naibovich (RU),
Kurkin Viktor Ivanovich (RU),
Uvarov Valerij Ivanovich (RU),
Golubev Konstantin Borisovich (RU),
Nikolaev Sergej Aleksandrovich (RU),
Moiseev Il'ja Iosifovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Ordena
Trudovogo Krasnogo Znameni Institut
neftkhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva
RAN (INKhS RAN) (RU),
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli Rossijskoj Federatsii (MINPROMTORG
ROSSII) (RU)****(54) METHOD OF PROCESSING LIGHT HYDROCARBONS TO SYNTHETIC GAS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and can be used to produce synthetic gas from light hydrocarbons. Light hydrocarbons are converted to synthetic gas via conversion thereof with carbon dioxide gas at high temperature and pressure in filtration conditions on a catalytic porous membrane containing a porous module obtained via vibration moulding of an exothermal mixture of nickel and aluminium, with a catalytic coating in form of palladium or palladium-cobalt, or manganese, or gold-nickel in amount of 0.004-0.025 wt % with respect to mass of the module. The light hydrocarbons used are products of incomplete

oxidation of kerosene or Fischer-Tropsch process exhaust gases, while feeding products of incomplete oxidation of kerosene into the mixture with carbon dioxide through the catalytic membrane at a rate of 15000-25000 h⁻¹ and feeding Fischer-Tropsch process exhaust gases into the mixture with carbon dioxide at a rate of 7500-8500 h⁻¹. The products of incomplete oxidation of kerosene are C₂-C₅ olefins and the Fischer-Tropsch process exhaust gases used are C₁-C₅ alkanes. Conversion of the light hydrocarbons is carried out at temperature 600-800°C.

EFFECT: obtaining synthetic gas from light hydrocarbons.

5 cl, 6 dwg, 6 tbl, 21 ex

Предлагаемое изобретение относится к способу получения синтез-газа из легких углеводородов, более конкретно алканов и олефинов C₁-C₅, образуемых в процессах неполного окисления керосина и отходящих газов процесса Фишера-Тропша.

В настоящее время природный газ является основным источником получения водорода и синтез газа, которые в промышленности получают в различных модификациях энергоемких процессов паровой конверсии метана.

Важной проблемой сегодняшнего дня является необходимость включения диоксида углерода в цикл важных процессов. Эта проблема вызвана гигантской эмиссией CO₂ как результат техногенной деятельности, ведущей к необратимой потере органических депозитов планеты.

Одним из таких процессов является получение водородсодержащего газа, в частности синтез-газа, путем уголекислотной конверсии метана, протекающей по нижеследующему механизму



и требующей для проведения этой реакции значительные количества уголекислого газа.

Способы получения водородсодержащих газов, в частности синтез-газа, путем уголекислотной конверсии метана посвящено много работ, в основном описывающих процессы в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором, в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур (800-1100°C), что вызывает очень высокое образование углеродных отложений и, как следствие, отравление большинства катализаторов, в связи с чем возникает необходимость в регулярной их регенерации.

Проведение уголекислотной конверсии метана в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd) позволяет снизить температуру процесса в среднем на 200 градусов и уменьшить коксообразование, но их высокая стоимость делает процесс экономически невыгодным.

Вместе с тем с перспективой развития именно этого подхода связана возможность существенного расширения сырьевых ресурсов и значительного возврата CO₂ в органические продукты, в том числе в топливо, а задачей многих разработчиков является поиск новых каталитических систем, позволяющих проводить переработку углеводородного сырья путем уголекислотной конверсии в синтез-газ.

Известны мембранные способы уголекислотной конверсии метана, в которых используют плотные мембраны, обладающие так называемой кислородной проводимостью и изготовленные на основе сложных оксидов, главным образом, перовскитной структуры.

Так, в патентах CA 2420337 A1 и US 6492290 B1 переработку сопутствующего газа проводят окислением метана на ионопроводящих мембранах.

Известен также способ получения синтез-газа с помощью ионопроводящих мембран, описанный в патенте RU 2144494.

Однако производительность описанных процессов весьма невысокая. Кроме того, в силу твердофазной диффузии решеточного кислорода материал мембраны подвергается механическому разрушению.

В этой связи одним из перспективных и новых подходов к решению вопросов переработки природного и сопутствующих газов можно рассматривать процессы, базирующиеся на пористых каталитических мембранах, представляющих собой ансамбль микрореакторов.

Известен патент RU 2208475, в котором для получения синтез-газа применяют

каталитический реактор радиального типа, в котором катализатор представляет собой армированный пористый материал, выполненный в виде гофрированных лент.

Согласно этому способу получают конверсию метана до 99,9% селективностью по CO - 77%, по H₂ - 90%.

Недостатком способа является применение высоких температур.

В патенте RU 2325219 предложен способ получения синтез-газа путем конверсии смеси метана и углекислого газа, в котором конверсию ведут при температуре 450-700°C и давлении 1-10 атм в фильтрационном режиме на пористом керамическом каталитическом модуле, представляющем собой продукт термического синтеза уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия, содержащий в мас. %: никель 55,93-96,31, алюминий 3,69-44,07, который может содержать карбид титана в количестве 20 мас. % по отношению к массе модуля, при скорости подачи смеси метана и углекислого газа через модуль, равной 500-5000 л/дм³·ч, причем соотношение метана к углекислому газу в исходной смеси составляет от 0,5 до 1,5.

Для увеличения активности каталитической системы в процессе получения синтез-газа пористый керамический каталитический модуль может содержать каталитическое покрытие, включающее La и MgO или Ce и MgO или La, Ce и MgO, или ZrO₂, Y₂O₃ и MgO или Pt и MgO или W₂O₅ и MgO в количестве 0,002-6 мас. % по отношению к массе модуля.

Однако недостатком описанного способа является высокое содержание активных компонентов в каталитическом модуле - до 6%, высокое коксообразование от 6 до 48% и, как следствие, невысокая производительность катализатора по синтез-газу, не превышающая 560 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Это техническое решение является наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату и выбрано нами за прототип.

Такая ситуация объясняется высокой термодинамической устойчивостью применяемого в углекислотной конверсии углеводородного сырья - метана, поэтому важнейшей проблемой в настоящий момент является поиск альтернативного сырья, обладающего меньшей термодинамической устойчивостью, чем метан, для проведения углекислотной конверсии с целью получения синтез-газа.

Задача предлагаемого изобретения заключается в разработке способа переработки легких углеводородов в синтез-газ путем углекислотной конверсии углеводородного сырья, который позволяет устранить указанные недостатки прототипа, а также в поиске углеводородного сырья, альтернативного метану.

Поставленная задача решается тем, что предложен способ переработки легких углеводородов в синтез-газ путем их конверсии с углекислым газом при повышенной температуре и давлении в фильтрационном режиме на каталитической пористой мембране, содержащей пористый модуль, полученный вибропрессованием экзотермической смеси никеля и алюминия, и каталитическое покрытие, в котором в качестве каталитического покрытия используют палладий или палладий-кобальт, или марганец, или золото-никель в количестве 0,004-0,025 мас. % по отношению к массе модуля, а конверсии подвергают продукты неполного окисления керосина или отходящие газы процесса Фишера-Тропша при скорости подачи продуктов неполного окисления керосина в смеси с углекислым газом через каталитическую мембрану, равной 15000-25000 ч⁻¹, и скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с углекислым газом через каталитическую мембрану, равной 7500-8500 ч⁻¹.

Причем в качестве продуктов неполного окисления керосина используют олефины C_2-C_5 , а в качестве отходящих газов процесса Фишера-Тропша используют алканы C_1-C_5 . Конверсию отходящих газов процесса Фишера-Тропша проводят предпочтительно в две стадии. Конверсию исходного сырья ведут при температуре 600-800°C.

Технические результаты, которые можно получить с помощью предлагаемого изобретения:

1) снижение количества содержащегося каталитического компонента в составе пористой каталитической мембраны до 0,004-0,034 мас.%;

2) увеличение подачи исходной углеродной смеси через мембрану до 15000-25000 ч⁻¹ и, как следствие, учитывая оба первых параметра, увеличение производительности катализатора по синтез-газу до 220000 л/Г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч, что на несколько порядков выше производительности катализатора по прототипу (560 л/Г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч);

3) применение альтернативного метану углеводородного сырья - продуктов неполного окисления керосина или отходящих газов процесса Фишера-Тропша, где преобладают легкие олефины или алканы соответственно, являющиеся не столь термодинамически устойчивыми, по сравнению с метаном, что позволяет проводить процесс при конверсии углеводородного сырья, близкой к способу-прототипу со значительно большей селективностью по синтез-газу за счет резкого снижения коксообразования практически до нуля.

Следует отметить, что в патентно-технической литературе не известны способы переработки отходящих газов процесса Фишера-Тропша и продуктов неполного сгорания керосина путем углекислотной конверсии с использованием мембранно-каталитических систем.

На Фиг.1 представлена схема мембранно-каталитической установки. 1 - баллон с исследуемой газовой смесью; 2 - редуктор; 3 - регулятор расхода газа; 3а - жидкостной дозатор для подачи жидкого субстрата в тройник смешения; 4 - печь предварительного нагрева газового потока; 5 - манометр с внутренней стороны мембраны; 6, 7 - термопары; 8 - мембранно-каталитический реактор; 8а - второй мембранно-каталитический реактор, присоединенный последовательно с первым для предпочтительного проведения углекислотной конверсии отходящих газов процесса Фишера-Тропша; 9 - сборник жидкости; 10 - запорный вентиль; 11 - СО-анализатор; 12 - хроматограф; 13 - АЦП; 14 - компьютер.

Нижеследующие примеры иллюстрируют предлагаемое изобретение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

Получение мембранно-каталитических систем

Пористую каталитическую мембрану готовят следующим образом.

Сначала готовят пористый керамический каталитический модуль, из уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия, согласно методике, описанной в патенте-прототипе.

Приготовленную смесь помещают в вакуумную печь, вакуумируют до остаточного давления $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па, поднимают температуру до начала самовоспламенения смеси, выдерживают при этой температуре, а затем образец охлаждают.

Затем на внутреннюю поверхность каналов пористого модуля, наносят каталитические компоненты: палладий, или смесь палладий-кобальт, или смесь палладий-цинк, взятые в количествах, обеспечивающих содержание активных

компонентов Pd (1), Pd-Co (2), Mn (3) и Au-Ni (4), по отношению к массе модуля, равных 0,023 мас.% (Pd), 0,021 мас.% (Pd-Co), 0,008 мас.% (Mn) и 0,0038 мас.% (Au-Ni), что соответствует каталитическим системам 1-4, указанным в таблице 1.

5 Каталитические компоненты наносят из растворов их органических комплексов с последующей прокалкой при 800°C в течение 4-6 часов.

№ каталитической мембраны	Состав активных компонентов	Содержание активных компонентов, мас.%
10 1	Pd	0.023
2	Pd-Co	0.014-0.007
3	Mn	0.008
4	Au-Ni	0.0029-0.0009

15 Способ углекислотной переработки газа неполного окисления керосина в синтез-газ
Ниже приведены примеры применения способа для переработки легких углеводородов C₁-C₄, являющихся продуктами неполного сгорания авиационного керосина, которые иллюстрируют предлагаемое техническое решение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

20 Примеры 1-4.

В качестве легкого углеводородного сырья используют газ неполного окисления керосина, состав модельной смеси которого приведен в табл.2.

Состав модельной смеси газа неполного окисления керосина	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	N ₂
25 Количественный состав, об.%	6,63	9,416	2,123	4,166	0,724	0,564	76,377

30 Газовую смесь данного состава смешивают с парами воды и подают на каталитические мембраны при температуре 800°C со скоростью 17200 ч⁻¹. Результаты экспериментов указаны в табл.3.

Конверсия исходного сырья и состав продуктов углекислотной конверсии газа неполного окисления керосина.						
№ примера	Каталитическая мембрана	Температура, T _{реакт.} , °C	Конверсия исходного сырья, об.%			
			C _{H2}	C _{CO}	X _{метана}	
35 1	Pd	800	38,84	8,19	89,6	
2	Mn	800	36,23	6,46	76,0	
40 3	Pd-Co	800	35,85	6,37	70,5	
4	Au-Ni	800	38,99	25,70	75,54	

Производительность катализатора по синтез-газу в зависимости от выбранной каталитической мембраны изменяется в пределах 1344-69440

45 л/г катализатора · дм³ мембраны · ч.

Примеры 5-8.

Газовую смесь состава, указанного в примере 1, смешивают с парами воды и подают в подогреватель, в котором углеводородное сырье предварительно нагревают до температуры 650°C и затем при различных температурах (650°C-800°C с шагом 50°C) и скорости подачи исходного сырья 17200 ч⁻¹ на Au-Ni катализаторе определяют оптимальный режим процесса.

На фиг.2. Содержание различных компонентов в продуктовой смеси при различных

температурах и скорости подачи 17200 ч^{-1} на Au-Ni катализаторе представлены результаты по проведению эксперимента при различных температурах, из которых видно, что повышение температуры до $750\text{-}800^\circ\text{C}$ способствует более глубокой переработке исходного сырья с увеличением содержания синтез-газа. При этом легкие олефины $\text{C}_2\text{-C}_4$ практически полностью превращаются в синтез-газ уже при 650°C .

Производительность катализатора по синтез-газу с изменением температуры изменяется от $672 \text{ л/г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ДМ}^3_{\text{мембраны}} \cdot \text{ч}$ до 1366

$\text{л/г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ДМ}^3_{\text{мембраны}} \cdot \text{ч}$.

Примеры 9-12

Проводят переработку газа неполного окисления керосина с водяным паром при температуре 800°C и различных скоростях подачи исходного сырья (17000 ч^{-1} - 26500 ч^{-1}) на Au-Ni катализаторе.

На Фиг.3. Конверсия алканов и олефинов на мембране, содержащей Au-Ni при различных скоростях подачи исходного сырья представлены результаты по конверсии газа неполного окисления керосина, из которого видно, что оптимальные условия проведения данного эксперимента следующие: температура выше 750°C , скорость подачи выше 20000 ч^{-1} (конверсия метана достигает 75% , (отрицательная конверсия метана означает, что он образуется из других углеводородов) конверсия прочих углеводородов составляет 100%).

Дальнейшие эксперименты проводились при оптимальных условиях или максимально близких к оптимальным.

Производительность катализатора по синтез-газу в зависимости от выбранной каталитической мембраны изменяется в пределах $1366\text{-}2128$

$\text{л/г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ДМ}^3_{\text{мембраны}} \cdot \text{ч}$.

Примеры 13-14.

При оптимальных температурах 750 и 800°C и скорости подачи газовой смеси, равной 23200 ч^{-1} , проводят переработку газа неполного окисления керосина на палладиевой каталитической мембране.

Результаты по конверсии модельной смеси газов неполного окисления в зависимости от температуры представлены на Фиг.4. Конверсия метана на палладиевом катализаторе, на которой экспериментальные результаты представлены на примере конверсии метана потому, что это единственный углеводород из смеси, конверсия которого меньше 100% , остальные углеводороды в смеси превращаются на 100% . Из рисунка видно, что при температуре 800°C конверсия метана составляет 90% .

Производительность катализатора по синтез-газу достигает 38080 и 47040

$\text{л/г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ДМ}^3_{\text{мембраны}} \cdot \text{ч}$ соответственно.

Примеры 15-16

Проводят переработку продуктов неполного окисления керосина как описано в примере 2 при температурах 750 и 800°C на марганцевом катализаторе. Результаты приведены на Фиг.5. Конверсия метана на марганцевом катализаторе.

Из графика, представленного на указанной Фиг.5, видно, что Mn-содержащая мембрана менее активна, чем Pd-содержащая (конверсия метана не достигает 80%).

Производительность катализатора по синтез-газу составляет 51520 и 69440

$\text{л/г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ДМ}^3_{\text{мембраны}} \cdot \text{ч}$ соответственно.

Примеры 17-18

Проводят переработку продуктов неполного окисления керосина как описано в примере 3 на Pd-Co-содержащей каталитической мембране при оптимальных температурах 750-800°C.

Результаты по конверсии газа неполного окисления керосина представлены на фиг.6. Конверсия метана на палладий-кобальтовом катализаторе.

Из рисунка видно, что палладий-кобальтовая мембрана также менее активна, чем палладиевая (конверсия метана 70,5%). Скорость подачи обусловлена проницаемостью мембраны.

Производительность катализатора по синтез-газу достигает 12320 и 29680 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч соответственно.

Таким образом, наилучшие показатели процесса получены в присутствии палладиевой системы.

Количество нанесенных активных компонентов катализатора более чем на порядок ниже, чем в используемых традиционных каталитических системах, а производительность каталитических мембран на 1-2 порядка выше, чем в прототипе.

Способ углекислотной конверсии углеводородов, содержащихся в отходящих газах процесса Фишера-Тропша.

Углекислотную конверсию проводят на реальном сырье - отходящих газах процесса Фишера-Тропша, состав которого представлен в табл.4-6 на мембранно-каталитической установке, описанной на стр.5-6 и представленной на фиг.1. Схема мембранно-каталитической установки.

Пример 19

Проводят переработку отходящих газов процесса Фишера-Тропша, в присутствии Pd-Co-содержащей каталитической мембраны при скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с углекислым газом на мембрану, равной 7500 ч⁻¹.

Состав продуктового газа после двух ступеней переработки также представлен в табл.4.

Производительность катализатора по синтез-газу по первой ступени процесса составляет 986 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Производительность катализатора по синтез-газу по обеим ступеням составляет 1725 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Таблица 4			
Состав исходных газообразных продуктов процесса Фишера-Тропша и продуктов углекислотной конверсии на палладий-кобальтовом катализаторе			
Компоненты	Исходная смесь, об. %	Продуктовая смесь, об. %, 1-я ступень	Продуктовая смесь, об. %, 2-я ступень
H ₂	40,00	46,63	50
CO	15,69	27,62	34
CH ₄	8,06	14,88	10
CO ₂	17,23	10,27	6
C ₂	2,08	0,56	0
C ₂ =	0,50	0	0
C ₃	0,79	0,05	0
C ₃ =	1,14	0,01	0
iC ₄	0,20	0	0
C ₄	0,38	0,01	0
C ₄ =	0,10	0	0
iC ₄ =	0,03	0	0

tC ₄ =	0,09	0	0
iC ₅	0,21	0	0
C ₅	0,03	0	0
Неидентифицированные газообразные продукты	13,5		0
ИТОГО:	100	100	100

Пример 20

Проводят переработку отходящих газов процесса Фишера-Тропша, состав которого представлен в табл.5, в присутствии Pd-содержащей каталитической мембраны при скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с углекислым газом на мембрану, равной 8000 ч⁻¹.

Состав продуктового газа после двух ступеней переработки также представлен в табл.5.

Производительность катализатора по синтез-газу по первой ступени процесса составляет 784 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Производительность катализатора по обеим ступеням составляет 1366 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Компоненты	Исходная смесь, об.%	Продуктовая смесь, об.%, 1-я ступень	Продуктовая смесь, об.%, 2-я ступень
H ₂	40,00	44,35	49,37
CO	15,69	29,32	35,18
CH ₄	8,06	13,47	8,01
CO ₂	17,23	11,71	7,44
C ₂	2,08	1,05	0
C ₂ =	0,50	0	0
C ₃	0,79	0,09	0
C ₃ =	1,14	0,01	0
iC ₄	0,20	0	0
C ₄	0,38	0	0
C ₄ =	0,10	0	0
iC ₄ =	0,03	0	0
tC ₄ =	0,09	0	0
iC ₅	0,21	0	0
C ₅	0,03	0	0
Неидентифицированные газообразные продукты	13,5		0
ИТОГО:	100	100	100

Пример 21

Проводят переработку отходящих газов процесса Фишера-Тропша, состав которого представлен в табл.6, в присутствии Mn-содержащей каталитической мембраны при скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с углекислым газом на мембрану, равной 8500 ч⁻¹.

Состав продуктового газа после двух ступеней переработки также представлен в табл.6.

Производительность катализатора по синтез-газу по первой ступени процесса составляет 1792 л/г_{катализатора}·дм³_{мембраны}·ч.

Производительность катализатора по обеим ступеням составляет 2934 л/г катализатора · ДМ³ мембраны · Ч.

Таблица 6

5 Состав исходных газообразных продуктов процесса Фишера-Тропша и продуктов углекислотной конверсии на марганцевом катализаторе

Компоненты	Исходная смесь, % об.	Продуктовая смесь, об.%, 1-я ступень	Продуктовая смесь, об.%, 2-я ступень
H ₂	40,00	48,03	52,13
CO	15,69	24,60	31,32
10 CH ₄	8,06	12,31	7,10
CO ₂	17,23	14,71	9,45
C ₂	2,08	0,30	0
C ₂₌	0,50	0,04	0
C ₃	0,79	0	0
15 C ₃₌	1,14	0,01	0
iC ₄	0,20	0	0
C ₄	0,38	0	0
C ₄₌	0,10	0	0
iC ₄₌	0,03	0	0
20 tC ₄₌	0,09	0	0
iC ₅	0,21	0	0
C ₅	0,03	0	0
Неидентифицированные газообразные продукты	13,5		0
25 ИТОГО:	100	100	100

Как видно из данных таблиц, на первой ступени превращению подвергаются, главным образом, более высокомолекулярные гомологи метана C₂-C₅. При этом повышение концентрации метана после первой ступени указывает на протекание крекинга газообразных гомологов метана. Концентрация диоксида углерода снижается с 17,2 до 10-14%; при этом степень конверсии CO₂ составляет ~40%.

Полученный газ предпочтительно направляют на 2-ю стадию переработки, после чего концентрация диоксида углерода снижается еще до 6%-10%.

35 Таким образом, суммарное превращение CO₂ при двухступенчатой переработке составляет 55-65%.

Приращение суммарной производительности по двум ступеням переработки составляет 582-1142 л/г катализатора · ДМ³ мембраны · Ч.

40 Таким образом, предложенный способ позволяет перерабатывать легкие углеводороды с высокой селективностью и производительностью каталитической мембраны по синтез-газу, равной от 784 до 69440 л/г катализатора · ДМ³ мембраны · Ч в зависимости от состава исходной углеводородной смеси.

45 Необходимо отметить, что предложен способ получения целевого продукта - синтез-газа, в котором используют углеводородное сырье, представляющее собой газы промышленные отходы, который одновременно решает проблему утилизации газовых промышленных выбросов.

Формула изобретения

50 1. Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ путем их конверсии с углекислым газом при повышенной температуре и давлении в фильтрационном режиме на каталитической пористой мембране, содержащей пористый модуль,

полученный вибропрессованием экзотермической смеси никеля и алюминия, и каталитическое покрытие, отличающийся тем, что в качестве каталитического покрытия используют палладий, или палладий-кобальт, или марганец, или золото-никель в количестве 0,004-0,025 мас.% по отношению к массе модуля, а конверсии 5 подвергают продукты неполного окисления керосина или отходящие газы процесса Фишера-Тропша при скорости подачи продуктов неполного окисления керосина в смеси с углекислым газом через каталитическую мембрану, равной 15000-25000 ч⁻¹, и при скорости подачи отходящих газов процесса Фишера-Тропша в смеси с 10 углекислым газом, равной 7500-8500 ч⁻¹.

2. Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ по п.1, отличающийся тем, что в качестве продуктов неполного окисления керосина используют олефины C₂-C₅.

3. Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ по п.1, отличающийся тем, что в качестве отходящих газов процесса Фишера-Тропша используют алканы C₁-C₅. 15

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что конверсию отходящих газов процесса Фишера-Тропша ведут предпочтительно в две стадии.

5. Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ по п.1, отличающийся тем, что конверсию ведут при температуре 600-800°C. 20

25

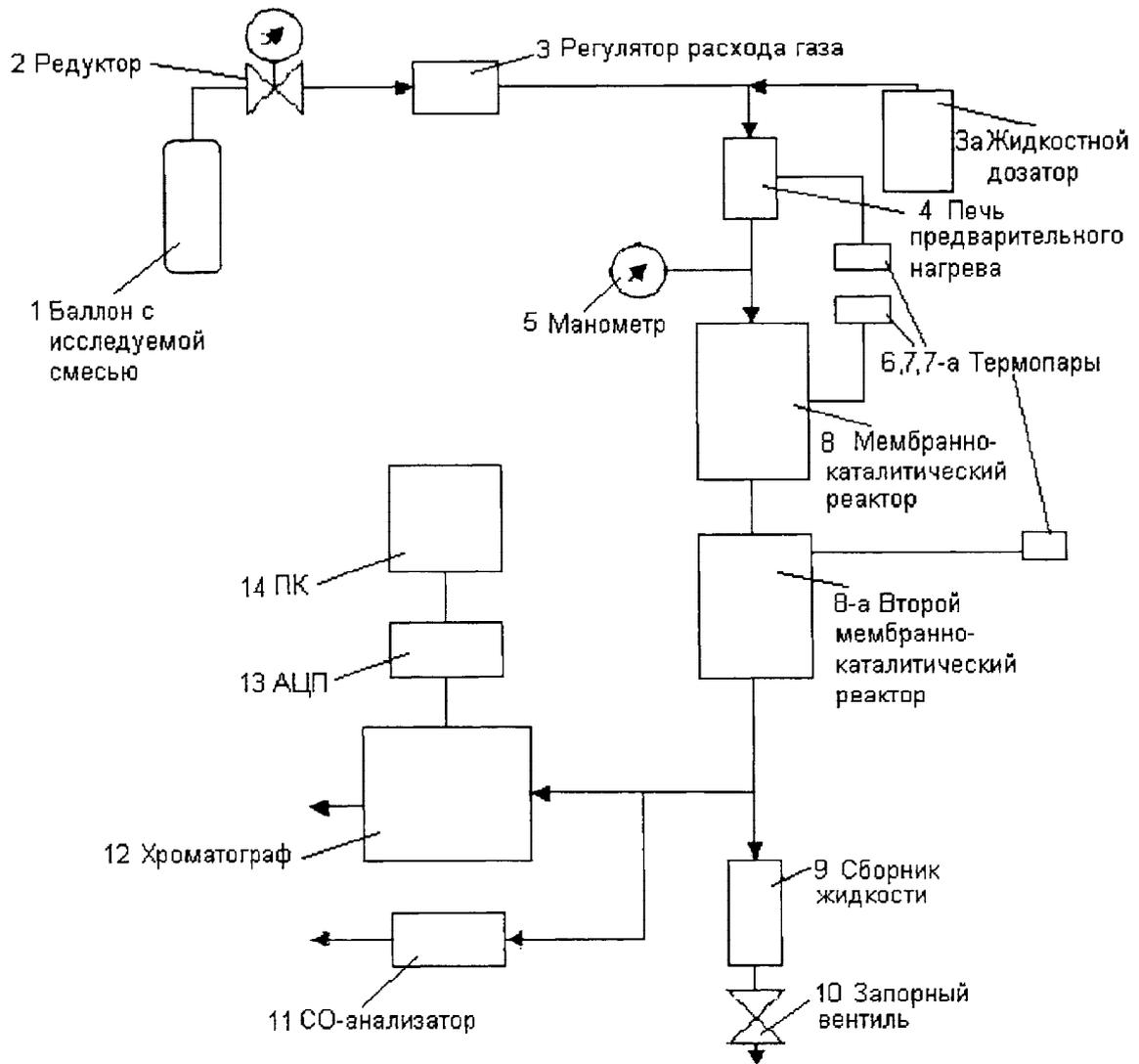
30

35

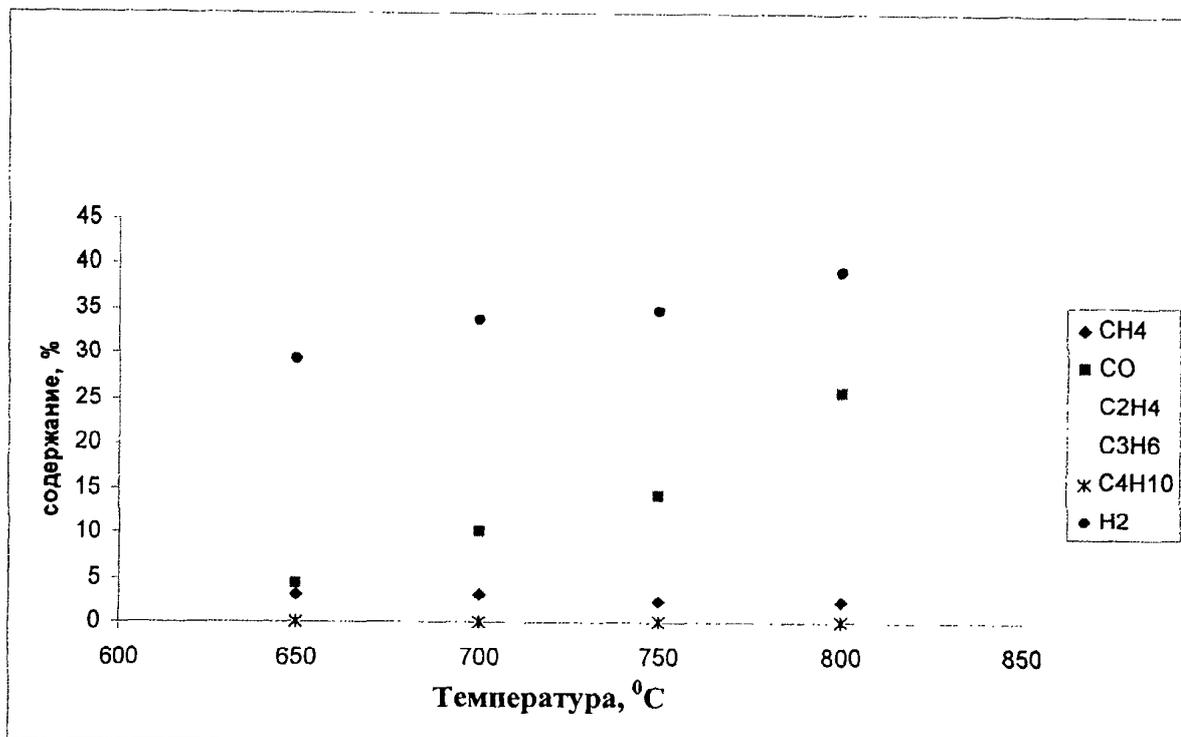
40

45

50

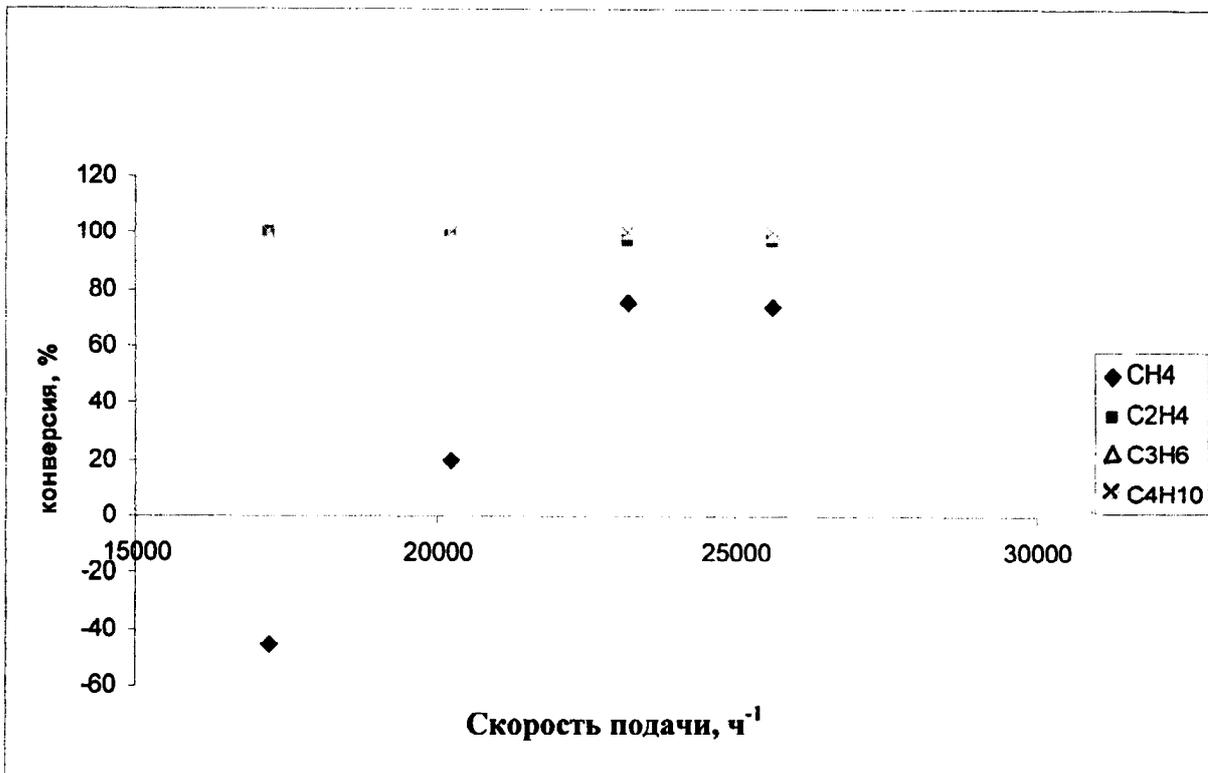


Фиг. 1



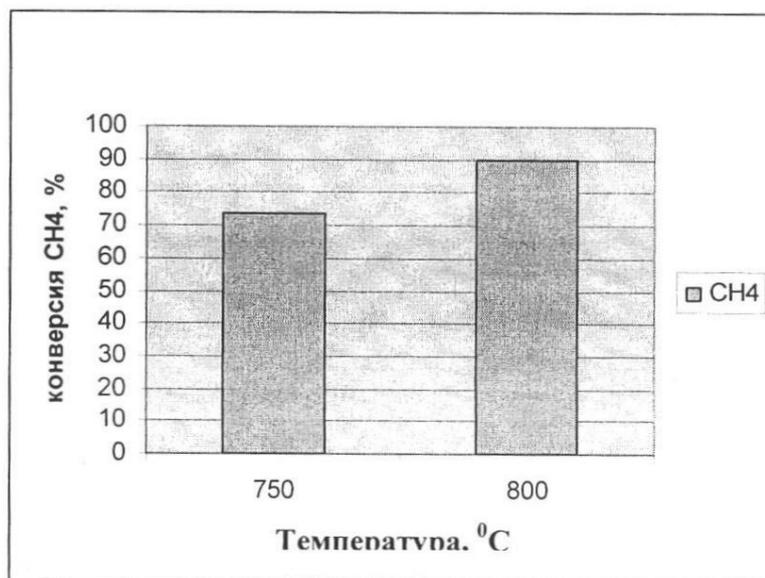
Содержание различных компонентов в продуктовой смеси при различных температурах и скорости подачи 17200 ч^{-1} на Au-Ni катализаторе

Фиг.2



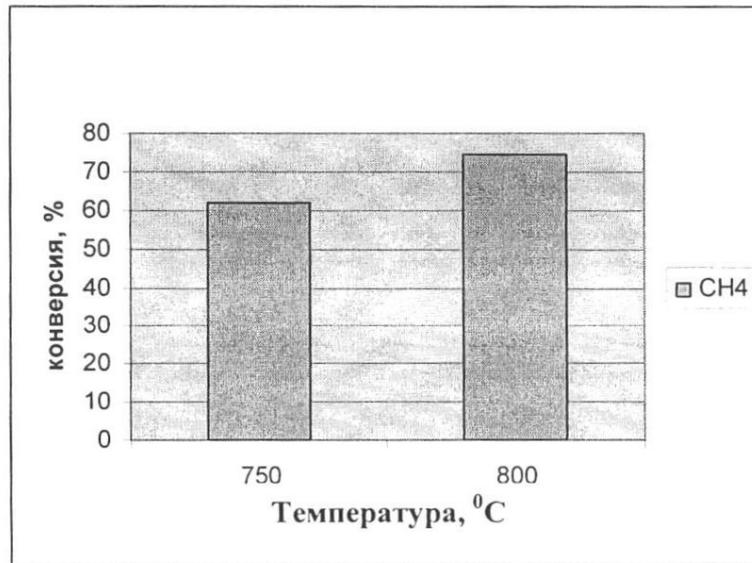
Конверсия алканов и олефинов на мембране, содержащей Au-Ni при различных скоростях подачи исходного сырья

Фиг. 3



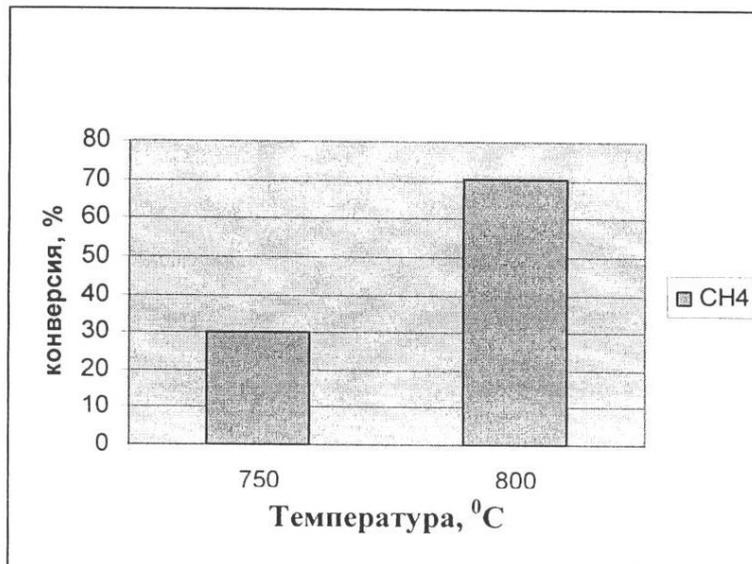
Конверсия метана на палладиевом катализаторе

Фиг. 4



Конверсия метана на марганцевом катализаторе

Фиг. 5



Конверсия метана на палладий - кобальтовом катализаторе

Фиг. 6