



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1028244 A

3(51) С 07 С 1/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

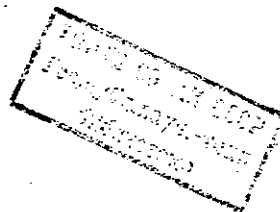
- (21) 2579955/23-04
 (22) 14.02.78
 (31) 772360, 797294
 (32) 14.02.77; 16.05.77
 (33) США
 (46) 07.07.83. Бюл. № 25
 (75) Мехмет Нафиз Озгюклар (Турция)
 (53) 66.097.3(088.8)
 (56) 1. Томас Ч. Промышленные катали-
 тические процессы и эффективные ката-
 лизаторы. М., "Мир", 1973, с. 181-184.
 2. Kirk-Othmer. Encyclopedia of
 Chemical Technology. A. Wiley. Inter-
 science Publication, New York, v. 4,
 1978, p. 776-779 (прототип).
 (54) (57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНА
 путем контактирования водорода по
 крайней мере с одним окислом углерода,
 взятым в количестве от 0,1 до 10 мол.%,

при температуре 120-450°C, давлении
 1-203 атм и объемной скорости 500-
 100 000 ч⁻¹ в присутствии катализато-
 ра, отличающийся тем,
 что, с целью повышения производитель-
 ности способа, в качестве катализато-
 ра используют сплав титана с железом
 с мольным отношением титана к железу
 от 0,5:1 до 3:1.

2. Способ по п. 1, отличаю-
 щийся тем, что в качестве окисла
 углерода используют окись углерода
 или двуокись углерода, или смесь оки-
 си углерода и двуокиси углерода с
 мольным соотношением CO:CO₂, равным
 2,5:2,4.

Приоритет по пунктам:
 14.02.77 по п. 1
 16.05.77 по п. 2

(19) SU (11) 1028244 A



Изобретение относится к синтезу метана, этана и других углеводородов и спиртов из водорода и окислов углерода с использованием катализатора, причем каталитические процессы также пригодны для удаления окислов углерода из потоков, в которых их присутствие нежелательно, а окислы углерода могут гидрироваться для получения высших углеводородов и различных спиртов.

В известных способах для получения метана используют окись углерода и водород над никелевыми катализаторами различных типов.

Известен способ получения метана путем контактирования водорода с окисью углерода при 260-450°С, атмосферном давлении и скорости 1500-5000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего 33 вес. % никеля на тубоуправном носителе [1].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения метана путем контактирования водорода до крайней мере с одним окислом углерода, например, окисью углерода, взятой в количестве от 0,1 до 10 мол. %, при 120-450°С, давлении 1-203 атм и объемной скорости 100 000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего 17-42 вес. % никеля на носителе из окиси алюминия [2].

Недостаток известных способов - высокая истираемость никелевых катализаторов, что в свою очередь вызывает спекание катализаторов, сильно уменьшающее его активность со временем, что приводит к низкой производительности. Так, например, степень превращения СО согласно известному решению при 320° и объемной скорости 6000 ч⁻¹ составляет 25-80 об. %.

Цель изобретения - повышение производительности способа.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения метана путем контактирования водорода по крайней мере с одним окислом углерода, взятым в количестве от 0,1 до 10,0 моль. %, при температуре 120-450°, давлении 1-203 атм и объемной скорости 500-100000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, в качестве катализатора используют сплав титана с железом с мольным отношением титана к железу от 0,5:1 до 3:1.

При этом, в качестве окисла углерода используют окись углерода или двуокись углерода, или смесь окиси углерода и двуокиси углерода с мольным соотношением СО:СО₂, равным 2,5:2,4.

Предлагаемый способ по сравнению с известным позволяет значительно повысить производительность. Так,

степень превращения СО согласно предлагаемому способу составляет 94-100 об. %.

Согласно предлагаемому способу катализатор загружают в реактор, нагревают до 400°С и продувают гелием в течение приблизительно 6-8 ч. Поддерживая температуру в сосуде 400°С, в реакторе создают давление водорода 14 атм и поддерживают при этих условиях реактор в течение примерно 3-4 ч. Эта ступень предназначена для удаления окисных пленок и других адсорбированных примесей с поверхности катализатора с тем, чтобы улучшить диффузию водорода в сплав, а также последующую адсорбцию реагирующих газов в течение реакции синтеза.

В предпочтительном варианте первоначальную обработку катализатора водородом проводят в статическом реакционном сосуде в статических условиях, а не применяют проточный режим обработки.

Затем реактор охлаждают до комнатной температуры (20-25°С) и в течение периода охлаждения непрерывно продувают гелием для дегазации водорода. После достижения комнатной температуры в реакторе создают давление водорода 70 атм (давление, превышающее равновесное давление гидрида), поддерживая комнатную температуру (гидрирование). После такой обработки давлением, продолжающейся примерно от получаса до часа, реактор продувают гелием и вновь, продолжая продувку, нагревают до 400°С, а затем охлаждают (дегидрирование). Эти циклы гидрирования и дегидрирования повторяют до тех пор, пока не обеспечивается требуемый размер частиц, для чего обычно требуется от трех до четырех циклов. После этого слой катализатора готов для осуществления целевой реакции.

После последнего цикла активирования реактор нагревают до 200°С и создают в нем давление водорода 100 атм. Затем в реактор вводят исходный состав из окиси углерода и водорода и непрерывно отводят продукт в количестве, определяемом объемной скоростью (отношение скорости сырья к общему весу катализатора), не превышающей 1000 м³ (при стандартных температуре и давлении) в час на тонну катализатора.

Может применяться ряд составов исходного сырья, но если требуется непрерывное активирование катализатора, то молярное отношение двуокиси углерода к водороду не должно превышать 1:10. При содержании в сырье больших количеств двуокиси углерода она может подавлять катали-

затор, мешая тем самым диффузии водорода внутрь сплава. Поэтому установленное соотношение является предпочтительным для получения метана и этана.

Более высокие отношения двуокиси углерода к водороду благоприятствуют получению более высоких отношений этана в конечном продукте, а также получению метанола и этанола особенно при низких температурах (менее 200°C). Когда эти продукты желательны в выходном потоке, то для повторного активирования катализатора применяют повторяющиеся циклы с более высоким содержанием водорода (отношения водорода 10:1 и выше).

Возможно применение более высоких объемных скоростей и соответствующих расходов сырья, но при этом получают более низкие выходы. Тем не менее, более высокая пропускная способность и более низкие выходы могут быть более экономичными в зависимости от параметров оборудования сепарации и рециркуляции. Добавочное ограничение на процесс устанавливается, как и в обычном способе получения метана, а именно устанавливается верхний предел температуры для заданного давления, превышение которого может привести к отложению углерода на катализаторе либо в результате разложения метана, либо в результате диссоциации исходной двуокиси углерода. Отложение углерода является необратимым явлением и его во всех случаях следует тщательно избегать.

При увеличении молярного отношения окислов углерода к водороду в сырье более чем 1:10 и при использовании более низких температур процесса около 200°C или ниже получают значительные количества соответствующих спиртов. Более низкие температуры могут уменьшить эффективность реакции, но ценность получаемого газа соответственно увеличивается за счет увеличения содержания спиртов и высших углеводородов.

Поток продукта, покидающий слой катализатора, содержит исходные реагенты - окись углерода и водород и целевые - метан и этан с соотношением этана к этану обычно менее 0,1, когда двуокись является основным компонентом сырья. Более высокие отношения этана к метану и наличие метанола, этанола и жидких углеводородов можно обеспечить, если выбрать состав сырья и условия процесса, как было описано выше. При необходимости каждый из этих продуктов выделяют из выходного потока обычным способом, а реагенты возвращают в реакционный сосуд. Если получаемый продукт используют как топливо, например в качестве заместителя

для природного газа, то и водород и спирты могут быть оставлены в потоке продукта. Оставлять какой-либо или все эти компоненты в потоке топлива зависит, конечно, от экономики выделения и использования полученных продуктов. Может оказаться, что целесообразно выделить лишь окислы углерода с помощью обычных адсорбционных методов, например, контактированием выходящего потока с щелочным раствором. Если желательно разделение всех составляющих выходящего потока, то для этой цели используют обычные способы сжигания с последующим фракционированием.

Пример 1. Катализатор: $\text{FeTi}_{1,08}$. Площадь поверхности 0,4 м²/г. Загрузка: 4,7% CO_2 , баланс H_2 . Температура 351°C; избыточное давление 500 фунтов/кв. дюйм (35 кг/см²). Пространственная скорость 1350 ч⁻¹; степень превращения CO_2 52%. Продукты, %: метан 96,4; этан 2,6; окись углерода 1.

Пример 2. Катализатор: $\text{FeTi}_{1,14}$. Площадь поверхности 2,1 м²/г. Загрузка: 4,7% CO_2 , баланс H_2 . Температура 321°C. Избыточное давление 500 фунтов/кв. дюйм (35 кг/см²). Пространственная скорость 4800 ч⁻¹. Степень превращения CO_2 17,1%. Продукты, %: метан 98,9; окись углерода 1,1.

Пример 3. Катализатор $\text{FeTi}_{1,14}$. Площадь поверхности 2,1 м²/г. Загрузка: 4,7% CO , баланс H_2 . Температура 207°C. Избыточное давление 500 фунтов/кв. дюйм (35 кг/см²). Пространственная скорость 2530 ч⁻¹. Степень превращения CO 16%. Продукты, %: метан 59; этан 17,9; пропан 14,1; двуокись углерода 9.

Пример 4. Катализатор $\text{FeTi}_{1,14}$. Площадь поверхности 1,8 м²/г. Загрузка: 4,7% CO , баланс H_2 . Температура 261°C. Избыточное давление 500 фунтов/кв. дюйм (35 кг/см²). Пространственная скорость 1200 ч⁻¹. Степень превращения окиси углерода X = 40%. Продукты, %: метан 68,2; этан 12,6; пропан 6,8; бутан 3,5; метанол 7; этанол 1; двуокись углерода 0,9.

Пример 5. Катализатор $\text{FeTi}_{1,10}$. Площадь поверхности 2,1 м²/г. Загрузка: 2,5% CO , 2,4% CO_2 , баланс H_2 . Температура 321°C. Избыточное давление 600 фунтов/кв. дюйм (42 кг/см²). Пространственная скорость 5800 ч⁻¹. Степень превращения окисей углерода 68%. Продукты, %: метан 92; этан 2; метанол 5; этанол 1.

Пример 6. Катализатор $\text{FeTi}_{1,10}$. Площадь поверхности 1,8 м²/г. Загрузка: 0,1% CO , баланс H_2 . Температура 162°C. Избыточное давление 800 фунтов/кв. дюйм (56 кг/см²). Пространственная скорость 2200 ч⁻¹. Степень превращения CO 100%.

Пример 7. Катализатор $FeTi_2$.
Площадь поверхности $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Загрузка: $5,1\%$ CO , баланс H_2 . Температура $301^\circ C$. Избыточное давление 400 фунтов/кв. дюйм ($28 \text{ кг}/\text{см}^2$). Пространственная скорость 6200 ч^{-1} . Степень превращения CO 62% . Продукты, %: метан $92,2$; этан $4,8$; пропан $0,8$; метанол $2,2$.

Пример 8. Катализатор $FeTi_{2,2}$.
Площадь поверхности $1,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Загрузка: $5,1\%$ CO , баланс H_2 . Температура $340^\circ C$. Избыточное давление 378 фунтов/кв. дюйм ($40,46 \text{ кг}/\text{см}^2$). Пространственная скорость 16000 ч^{-1} . Степень превращения CO $65,1\%$. Продукты, %: метан $96,4$; этан $3,2$; пропан $0,4$.

Пример 9. Катализатор $FeTi_{2,2}$.
Площадь поверхности $1,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Загрузка: $5,1\%$ CO , баланс H_2 . Температура $384^\circ C$. Избыточное давление 402 фунта/кв. дюйм ($28 \text{ кг}/\text{см}^2$). Пространственная скорость 29200 ч^{-1} . Степень превращения CO $58,2\%$. Продукты, %: метан $98,7$; этан $1,3$.

Пример 10. Катализатор $FeTi_{2,2}$.
Площадь поверхности $1,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Загрузка: $5,1\%$ CO , баланс H_2 . Температура $438^\circ C$. Избыточное давление 378 фунтов/кв. дюйм ($40,46 \text{ кг}/\text{см}^2$). Пространственная скорость 42600 ч^{-1} . Степень превращения CO 61% . Продукты, %: метан 100 .

Пример 11. Катализатор $FeTi_{1,4}$.
Площадь поверхности $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Загрузка: $5,1\%$ CO , баланс H_2 . Температура $321^\circ C$. Избыточное давление 378 фун-

тов/кв. дюйм ($40,46 \text{ кг}/\text{см}^2$). Пространственная скорость 9600 ч^{-1} . Степень превращения CO 80% . Продукты, %: метан 30 ; этан 9 ; пропан 3 ; метанол 7 ; этанол 1 .

Пример 12. Катализатор $FeTiO_3$.
Удельная поверхность $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Сырье, %: CO $2,0$; H_2 98 . Температура $100^\circ C$. Давление 1000 фунтов/кв. дюйм ($70 \text{ кгс}/\text{см}^2$). Скорость 100000 ч^{-1} . Превращение CO 5% . Продукты, %: CH_4 90 ; C_2H_6 4 ; C_3H_8 3 ; CH_3OH 1 ; CO_2 2 .

Пример 13. Катализатор $FeTi_3$.
Удельная поверхность $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Сырье, %: CO 10 ; H_2 90 . Температура $450^\circ C$. Давление 2900 фунтов/кв. дюйм ($2400 \text{ кгс}/\text{см}^2$). Скорость 100000 ч^{-1} . Конверсия CO 20% . Продукты, %: CH_2 100 .

Пример 14. Катализатор $FeTiO_3$.
Удельная поверхность $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Температура $340^\circ C$. Сырье, %: CO_2 8 ; H_2 92 . Скорость 10000 ч^{-1} . Конверсия CO_2 40% . Продукты, %: CH_4 96 ; C_2H_6 4 .

Пример 15. Катализатор $FeTi_{0,5}$.
Удельная поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Температура $380^\circ C$. Давление 1000 фунт/кв. дюйм ($70 \text{ кгс}/\text{см}^2$). Сырье, %: CO 8 ; H_2 92 . Скорость 8000 ч^{-1} . Конверсия CO 60% . Продукты, %: CH_4 100 .

Пример 16. Катализатор $FeTi_{1,1}$.
Удельная поверхность $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Температура $330^\circ C$. Давление 15 фунт/кв. дюйм, абс. 1 атм . Сырье, %: CO 8 ; H_2 92 . Скорость потока газа, проходящего через данный объем контактного пространства, 1000 ч^{-1} . Конверсия: 96% CH_4 + 3% C_2H_6 + 1% CH_3OH .

Редактор Н. Гунько

Составитель В. Теплякова
Техред А. Бабинец

Корректор Г. Огар

Заказ 4767/61

Тираж 418

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4