



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 4486197/31-26
(22) 03.10.88
(46) 07.12.90. Бюл. № 45
(71) Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
(72) А.Х.Мамедов, А.Л.Липидус, В.С.Алиев, Ш.А.Нуриев, И.А.Гулиев, М.М.Савельев, С.А.Джамалова, М.В.Цапкина и С.Н.Солодов
(53) 661.961.361(088.8)
(56) Патент США № 4654458, кл. С 07 С 2/00, опублик. 1987.
(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА
(57) Изобретение относится к способам высокотемпературной конверсии метана на ге-

терогенном катализаторе. Цель - повышение степени конверсии металла и увеличение селективности процесса по низкомолекулярным углеводородам. Процесс осуществляют в две стадии: в первом реакторе при 950-970°C метан подвергают углекислотной конверсии в присутствии марганцевого силиката, модифицированного 1,8-2,4% K₂O со 100%-ной конверсией сырья; во втором реакторе - на катализаторе, содержащем 8,1-9,4% Fe и 2,2-6,9% K на Al₂O₃, при 415-425°C осуществляют превращение синтез-газа в олефины C₂-C₃ с селективностью 20-26%.

Изобретение относится к газопереработке, конкретно к углекислотной конверсии метана в синтез-газ с последующим превращением его в олефиновые углеводороды.

Цель изобретения - повышение степени конверсии метана и увеличение селективности процесса по низкомолекулярным углеводородам.

Катализаторы готовят следующим образом.

Марганцевый силикат состава, мас. %: MnO₂ 26-28; CaO 6-9; Al₂O₃ 8-9; SiO₂ 44-47; Fe₂O₃ 2-3; MgO, MnO, P₂O₅, SO₃, H₂O связанная остальное, пропитывают раствором КОН в расчете на содержание 1,8-2,4 мас. % K₂O на марганцевом силикате, сушат при 110°C и прокаливают при 1050°C. На полученном катализаторе ведут конверсию метана при соотношении CH₄:CO₂ = 1:1 и температуре 950-970°C.

Катализатор для превращения синтез-газа в олефины C₂-C₃ готовят последовательной пропиткой γ-Al₂O₃, Fe(NO₃)₂ · 9H₂O и КОН в расчете на содержание 8,1-9,2 мас. % Fe и 2,2-6,9 мас. % K на γ-Al₂O₃. Катализатор сушат при 110°C, прокаливают при 400°C и восстанавливают синтез-газом в условиях реакции, процесс ведут при 415-425°C.

Пример 1. В реактор подают 3 л/ч CH₄ и 3 л/ч CO₂ и осуществляют процесс при 950°C в присутствии 20 мл катализатора, содержащего 97,6 мас. % силиката марганца и 2,4 мас. % K₂O. Катализатор получают пропиткой 50 г силиката марганца раствором, содержащим 1,46 г КОН. В результате конверсии получают 11,72 л/ч газовой смеси, содержащей, л/ч: CO 5,72; H₂ 5,72; CH₄ 0,14; CO₂ 0,14, при конверсии CH₄ и CO₂ 98%.

Полученную газовую смесь подают во второй реактор с катализатором 8,1 мас. % Fe и 4,5 мас. % K на Al₂O₃, процесс ведут при

4,5 л/ч H_2 ; 4,3 л/ч CO ; 0,29 л/ч CH_4 ; 0,88 л/ч CO_2 ; 199 мг/ч олефинов C_2-C_3 и 45 мг/ч этана и пропана; 13 мг/ч углеводородов C_4 .

Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 10,4%. Селективность образования олефинов C_2-C_3 23%. Селективность образования углеводородов C_2-C_3 28%.

Газовую смесь подают в узел разделения, осуществляют выделение олефинов C_2-C_3 , CO и H_2 направляют на синтез олефинов, оставшуюся газовую смесь, содержащую метан, этан, пропан, углеводороды C_4 и CO_2 , подают на стадии конверсии.

Пример 2. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при $960^\circ C$ в присутствии катализатора, содержащего 97,6 мас.% силиката марганца и 2,4 мас.% K_2O . Получают газовую смесь с соотношением $CO:H_2$ 1:1 (об.) при конверсии метана и CO_2 100%.

Газовую смесь охлаждают до $425^\circ C$, подают во второй реактор с катализатором 8,1 мас.% Fe и 4,5 мас.% K на Al_2O_3 , процесс ведут при $425^\circ C$. Получают 4,3 л/ч H_2 ; 2,8 л/ч CO ; 0,3 л/ч CH_4 ; 1,4 л/ч CO_2 ; 191 мг/ч олефинов C_2-C_3 ; 86 мг/ч этана и пропана; 18 мг/ч углеводородов C_4 .

Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 9,5%. Селективность образования углеводорода C_2-C_3 30%. Селективность образования олефинов C_2-C_3 21%.

Пример 3. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при $970^\circ C$ в присутствии катализатора, содержащего 97,6 мас.% силиката марганца и 2,4 мас.% оксида калия. В реактор подают 3 л/ч CH_4 и 3 л/ч CO_2 и при конверсии CH_4 и CO_2 100% получают 12 л/ч газовой смеси $CO:H_2$ 1:1 (об.), которую охлаждают до $415^\circ C$ и подают во второй реактор с катализатором 8,1 мас.% Fe и 4,5 мас.% K на Al_2O_3 . Процесс ведут при $415^\circ C$. Получают 4,6 л/ч H_2 ; 4,1 л/ч CO ; 0,2 л/ч CH_4 ; 0,8 л/ч CO_2 ; 215 мг/ч олефинов C_2-C_3 и 40 мг/ч этана и пропана; 17 мг/ч углеводородов C_4 .

Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 10,7%. Селективность образования углеводородов C_2-C_3 30%. Селективность образования олефинов C_2-C_3 25%.

Пример 4. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при $970^\circ C$ в присутствии катализатора, содержащего 98,2 мас.% силиката марганца и 1,8 мас.% K_2O . В реактор подают 3 л/ч CH_4 и 3 л/ч CO_2 и получают газовую смесь, содержащую, л/ч: CO 5,82; H_2 5,82; CO_2 0,09; CH_4 0,09, при конверсии CH_4 и CO_2 97%. Газовую смесь охлаждают до $415^\circ C$ и подают во второй реактор с катализатором 8,1 мас.% Fe и 4,5 мас.% K на Al_2O_3 . Процесс ведут при $415^\circ C$. Получают

4,5 л/ч H_2 ; 4,3 л/ч CO ; 0,29 л/ч CH_4 ; 0,88 л/ч CO_2 ; 199 мг/ч олефинов C_2-C_3 и 45 мг/ч этана и пропана; 13 мг/ч углеводородов C_4 .

Селективность образования углеводородов C_2-C_3 32%. Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 9,9%. Селективность образования C_2-C_3 олефинов 26%.

Пример 5. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при $970^\circ C$ в присутствии катализатора, содержащего 97,6 мас.% силиката марганца и 2,4 мас.% K_2O . В реактор подают 3 л/ч CH_4 и 3 л/ч CO_2 , и получают 12 л/ч газовой смеси $CO:H_2 = 1:1$ (об.) при конверсии CH_4 и CO_2 100%. Газовую смесь охлаждают до $425^\circ C$ и подают во второй реактор с катализатором 9,2 мас.% Fe и 2,2 мас.% K на Al_2O_3 . Процесс ведут при $415^\circ C$. Получают 4,0 л/ч H_2 ; 1,8 л/ч CO ; 0,5 л/ч CH_4 ; 1,2 л/ч CO_2 ; 177 мг/ч олефинов C_2-C_3 и 37 мг/ч этана и пропана; 19 мг/ч углеводородов C_4 .

Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 8,6%. Селективность образования углеводородов C_2-C_3 24%. Селективность образования C_2-C_3 олефинов 20%.

Пример 6. Способ осуществляют аналогично примеру 1 при $970^\circ C$ в присутствии катализатора, содержащего 97,6 мас.% силиката марганца и 2,4 мас.% K_2O . Получают 12 л/ч газовой смеси $CO:H_2 = 1:1$ при конверсии метана и CO_2 100%. Газовую смесь охлаждают до $425^\circ C$ и подают во второй реактор с катализатором 8,5 мас.% Fe и 6,9 мас.% K на Al_2O_3 . Процесс ведут при $415^\circ C$. Получают 3,8 л/ч H_2 ; 1,6 л/ч CO ; 0,4 л/ч CH_4 ; 0,9 л/ч CO_2 и 200 мг/ч олефинов C_2-C_3 и 29 мг/ч этана и пропана; 15 мг/ч углеводородов C_4 .

Селективность образования углеводородов C_2-C_3 25%. Выход олефинов C_2-C_3 на пропущенный метан 10%. Селективность образования олефинов C_2-C_3 22%.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить синтез-газ с конверсией исходного сырья до 100%. Кроме того, одновременно получают олефины C_2-C_3 с селективностью до 26%.

В предлагаемом способе по сравнению с известным степень конверсии возрастает с 89 до 100%, получают синтез-газ, не разбавленный азотом. Селективность образования углеводородов C_2-C_3 в предлагаемом способе возрастает до 32% по сравнению с известным (11%), в т.ч. селективность образования олефинов C_2-C_3 составляет при этом 20-26%.

Формула изобретения

Способ переработки метана, включающий его конверсию в присутствии окислите-

