



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 3/02 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2016129750, 21.07.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.07.2016

Дата регистрации:
14.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.07.2016

(43) Дата публикации заявки: 29.01.2018 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 14.02.2018 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семенова, 1, ФГБУН Институт
проблем химической физики Российской
Академии наук (ИПХФ РАН), директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Арутюнов Владимир Сергеевич (RU),
Шаповалова Оксана Вячеславовна (RU),
Шмелев Владимир Михайлович (RU),
Никитин Алексей Витальевич (RU),
Савченко Валерий Иванович (RU),
Седов Игорь Владимирович (RU),
Тимофеев Кирилл Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2374173 C1, 27.11.2009. WO
9722547 A1, 26.06.1997. RU 1828449 C1,
15.07.1993. RU 2151957 C1, 27.06.2000. WO
2014180888 A1, 13.11.2014.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к процессам получения синтез-газа путем конверсии углеводородов, а именно к процессам окислительной конверсии. Способ получения синтез-газа основан на горении смеси углеводородного сырья с окислителем с внутри одной или нескольких полостей, образованных материалом, проницаемым для смеси углеводородного сырья с окислителем, на внутреннюю поверхность которого нанесен каталитически активный компонент. Полученный синтез-газ может быть использован в химической промышленности для производства метанола,

диметилового эфира, синтетических жидких углеводородов и других продуктов. Полученный водород после его выделения из смеси газов может быть использован для питания топливных элементов транспортных средств и автономных источников электроснабжения, а также в качестве сырья и восстановителя в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях промышленности. Техническим результатом является повышение выхода синтез-газа и снижение содержания углеводородов в получаемом синтез-газе. 10 пр.

RU 2 644 869 C 2

RU 2 644 869 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 3/02 (2017.08)

(21)(22) Application: **2016129750, 21.07.2016**

(24) Effective date for property rights:
21.07.2016

Registration date:
14.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: **21.07.2016**

(43) Application published: **29.01.2018** Bull. № 4

(45) Date of publication: **14.02.2018** Bull. № 5

Mail address:

**142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, FGBUN Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN), direktoru IPKHF RAN, akademiku
S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Arutyunov Vladimir Sergeevich (RU),
Shapovalova Oksana Vyacheslavovna (RU),
Shmelev Vladimir Mikhailovich (RU),
Nikitin Aleksej Vitalevich (RU),
Savchenko Valerij Ivanovich (RU),
Sedov Igor Vladimirovich (RU),
Timofeev Kirill Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **SYNTHETIC GAS PRODUCTION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention is referred to production processes of synthetic gas by hydrocarbon conversion, and namely to processes of oxidative conversion. Method for producing synthetic gas is based on burning a mixture of a hydrocarbon feed with an oxidizing agent within one or more cavities, formed by a material that is permeable to a mixture of a hydrocarbon feed with an oxidizer, onto the inner surface of which a catalytically active component is applied. Resulting synthetic gas can be used in chemical industry for

production of methanol, dimethyl ether, synthetic liquid hydrocarbons and other products. Resulting hydrogen after its separation from the gas mixture can be used to power the fuel cells of vehicles and autonomous power supplies, as well it can be used as a raw material and a reducing agent in chemical, petrochemical, metallurgical and in other industries.

EFFECT: technical effect: increase in the yield of synthetic gas and decrease in the content of hydrocarbons in the resulting synthetic gas.

1 cl, 10 ex

Изобретение относится к процессам получения синтез-газа путем конверсии углеводородов, а именно к процессам окислительной конверсии. Полученный синтез-газ может быть использован в химической промышленности для производства метанола, диметилового эфира, синтетических жидких углеводородов и других продуктов.

5 Полученный водород после его выделения из смеси газов может быть использован для питания топливных элементов транспортных средств и автономных источников электроснабжения, а также в качестве сырья и восстановителя в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях промышленности.

10 Основными промышленными способами получения синтез газа в настоящее время являются паровой, парокислородный и автотермический риформинг природного газа или угля. В случае необходимости промышленного получения водорода его выделяют различными методами из полученного синтез-газа (смеси H_2 и CO). Дополнительное количество водорода получают, конвертируя CO в присутствии водяного пара в водород и CO_2 . Эти способы требуют применения дорогостоящих катализаторов и отличаются

15 высокой сложностью и громоздкостью оборудования, большими удельными капитальными затратами, что делает их малопригодными для создания небольших автономных источников синтез-газа и водорода.

Известен способ получения синтез-газа при горении, описанный в патенте РФ №2320531, С01В 3/36, В01J 7/00, опубл. 27.03.2008. Горение смеси углеводородного

20 сырья и окислителя, взятых в отношении, соответствующем коэффициенту избытка окислителя менее 1, осуществляют в проточном двухкамерном реакторе в турбулентном режиме. Помимо указанной смеси в зону реакции подают перегретый водяной пар в количестве 5-20 мас.% по отношению к поданному углероду (в виде углеводородного

25 сырья). Воспламенение трехкомпонентной смеси в первой камере сгорания производят струей горячего газа из внешнего источника, давление в котором при осуществлении воспламенения превышает давление в первой камере реактора. Продукты сгорания из первой камеры реактора через сопло с критическим перепадом давления направляют

30 во вторую камеру и продолжают процесс до содержания кислорода в продуктах горения не более 0,3 об.%. Получают синтез-газ, в котором объемное отношение $H_2/CO \approx 2,0$.

Недостатком способа является сложность технологического процесса: во-первых, устойчивый режим горения поддерживается за счет струи горячего газа из

35 дополнительного внешнего источника, во-вторых, для предотвращения сажеобразования и достижения требуемого соотношения H_2 и CO в получаемом синтез-газе необходимо подавать большое количество водяного пара в зону реакции. Устройство для осуществления способа-прототипа также отличается высокой сложностью - реактор выполнен по типу двухкамерного реактивного двигателя с высокой

40 теплонапряженностью в камере сгорания, что требует использования специальных конструкционных материалов и сложных методов охлаждения.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения синтез-газа является способ, описанный в патенте РФ №2374173, опубл. 27.11.2009, приоритет от 17.06.08 (способ-прототип). Конверсию смеси углеводородного сырья с окислителем с коэффициентом

45 избытка окислителя менее 1 осуществляют при температуре менее 1100°C внутри одной или нескольких полостей, полностью или частично образованных материалом, проницаемым для смеси углеводородного сырья с окислителем, причем ввод смеси углеводородного сырья с окислителем производят через проницаемое дно полости/полостей, или через проницаемые стенки полости/полостей, или через проницаемые стенки и дно полости/полостей, а вывод продуктов горения - через верхнее сечение

полости/полостей.

Недостатками способа-прототипа являются невозможность достижения достаточно низких значений коэффициента избытка окислителя, оптимальных для получения синтез-газа, и недостаточно полная конверсия углеводородного сырья, что приводит к снижению выхода синтез-газа и высокому содержанию непрореагировавших углеводородов, прежде всего метана, в получаемом синтез-газе.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка такого способа получения синтез-газа, который обеспечит возможность достижения более низких значений коэффициента избытка окислителя и более полную конверсию углеводородного сырья, и, как следствие, повышение выхода синтез-газа и снижение содержания углеводородов в получаемом синтез-газе.

Решение поставленной задачи достигается предлагаемым способом получения синтез-газа при горении смеси углеводородного сырья с окислителем с мольным отношением углеводородного сырья к окислителю менее 1 при температуре менее 1100°C внутри одной или нескольких полостей, образованных материалом, проницаемым для смеси углеводородного сырья с окислителем, отличающимся тем, что в качестве проницаемого материала полости используется пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана с размером пор 1-1000 мкм, на внутреннюю поверхность которого нанесен каталитически активный компонент, выбранный из металлов VIII группы Ni, Pd, Pt, Fe, Co с концентрацией в пределах 0,03-10 мас.% в расчете на массу проницаемого материала.

Катализаторы готовили методом совместной пропитки носителя по влагоемкости водным раствором исходной металлсодержащей соли. В качестве исходных солей соответствующих металлов были использованы:

25	никель азотнокислый шестиводный	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	платинохлористо-водородная кислота	H_2PtCl_6
	палладийхлористо-водородная кислота-	H_2PdCl_6

Расчет количества исходной соли, требуемой для приготовления катализатора, содержащего n , мас.%, активного компонента, проводили следующим образом:

- определение массы металла (m_{Me}):

$$m_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{носителя}} \cdot n}{100 - n}, \quad (1)$$

35 где $m_{\text{носителя}}$ - масса используемого носителя;

- вычисление массы соли металла ($m_{\text{соли}}$), необходимой для введения данной массы металла:

$$40 \quad m_{\text{соли}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{соли}}}{M_{\text{Me}}}, \quad (2)$$

где M_{Me} - молярная масса металла, г/моль, $M_{\text{соли}}$ - молярная масса соответствующей соли, г/моль.

Определенное таким образом требуемое количество исходной соли растворяли в воде, объем которой брали исходя из массы используемого носителя и его влагоемкости. Полученным раствором проводили пропитку носителя.

После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 120°C в течение 3 часов.

Предварительную обработку катализаторов проводили следующим образом. Прокаливание образцов на воздухе и осуществляли в течение двух часов при температуре 300°C, а затем в течение еще двух часов при температуре 600°C и 4 часов при 900°C.

Предлагаемый способ был разработан на основе детальных экспериментальных исследований влияния состава и концентрации наносимого катализатора на выход и состав получаемого синтез-газа.

Принципиальным результатом проведенных испытаний является установление возможности значительного снижения значения коэффициента избытка окислителя и повышения конверсии углеводородного сырья. Применение нанесенного Ni-содержащего катализатора позволило снизить достигаемое значение коэффициента избытка окислителя со значения 0,6 до значения 0,25. При этом концентрация водорода и монооксида углерода увеличилась с 10 и 10% до 28 и 15% соответственно.

Преимуществом заявленного решения является более высокий выход синтез-газа по сравнению с прототипом и более низкое содержание в получаемом синтез-газе непрореагировавших углеводородов.

Приводим для иллюстрации примеры осуществления способа:

Пример 1

Проницаемая матрица - круглая пластина из перфорированной керамики толщиной 15 мм, пронизанная цилиндрическими каналами диаметром 1,2 мм.

Отношение суммарной площади сечения каналов к общей площади поверхности (пористость) - $\gamma = S_c/S = 0,25$.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

25	Площадь матрицы, см ²	19,62
	Температура поверхности матрицы, °С	683
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,43
	Конверсия метана, %	88
	Конверсия кислорода, %	98
30	Концентрация Н ₂ в продуктах, %	11
	Концентрация СО в продуктах, %	6,7

Пример 2

Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 1200 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесенный слой оксида алюминия сам по себе обладает некоторой активностью в парциальном окислении метана в синтез-газ в бедных смесях.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

45	Площадь матрицы, см ²	19,62
	Температура поверхности матрицы, °С	821
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,59
	Конверсия метана, %	95,3
	Конверсия кислорода, %	96
	Концентрация Н ₂ в продуктах, %	10,4
	Концентрация СО в продуктах, %	10,5

Пример 3

Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 1200 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесен активный компонент Ni в количестве 2,5 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

10	Площадь матрицы, см ²	19,62
	Температура поверхности матрицы, °С:	821
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,56
	Конверсия метана, %	96,3
15	Конверсия кислорода, %	96,4
	Концентрация Н ₂ в продуктах, %	10,9
	Концентрация СО в продуктах, %	10,4

Пример 4

Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 500 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесен активный компонент Ni в количестве 5,0 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

30	Площадь матрицы, см ²	19,62
	Температура поверхности матрицы, °С	632
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,28
	Конверсия метана, %	93,15
	Конверсия кислорода, %	93,3
	Концентрация Н ₂ в продуктах, %	28,4
	Концентрация СО в продуктах, %	15,8

Пример 5

Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 100 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесен активный компонент Ni в количестве 10,0 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

45	Площадь матрицы, см ²	19,62
	Температура поверхности матрицы, °С:	615
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,25
	Конверсия метана, %	90
	Конверсия кислорода, %	98

Концентрация H ₂ в продуктах, %	27
Концентрация CO в продуктах, %	11

Пример 6

5 Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 1 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесен активный компонент Pt в количестве 0,03 мас. % от массы проницаемого материала.

10 Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

Площадь матрицы, см ²	19,62
Температура поверхности матрицы, °С	683
15 Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,25
Конверсия метана, %	33
Конверсия кислорода, %	95
Концентрация H ₂ в продуктах, %	5
Концентрация CO в продуктах, %	6

20 Пример 7

Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 10 мкм. Нанесенный слой имеет развитую поверхность и высокую термическую стабильность (в т.ч. устойчив к спеканию), может служить хорошей основой для нанесения активных компонентов катализаторов различных типов. Нанесен активный компонент Pd в количестве 1,0 мас.% от массы проницаемого материала.

25 Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

30 Площадь матрицы, см ²	19,62
Температура поверхности матрицы, °С:	728
Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,22
Конверсия метана, %	42
Конверсия кислорода, %	86
35 Концентрация H ₂ в продуктах, %	9,8
Концентрация CO в продуктах, %	9,9

Пример 8

40 Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 1000 мкм. Нанесен активный компонент Ni в количестве 2,5 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

45 Площадь матрицы, см ²	19,62
Температура поверхности матрицы, °С	821
Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,47
Конверсия метана, %	97,4
Конверсия кислорода, %	99,4

Концентрация H_2 в продуктах, %	17,3
Концентрация CO в продуктах, %	12,4

Пример 9

5 Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 500 мкм. Нанесен активный компонент Fe в количестве 7,0 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

10	Площадь матрицы, cm^2	19,62
	Температура поверхности матрицы, °C	603
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,43
	Конверсия метана, %	98,5
15	Конверсия кислорода, %	97,5
	Концентрация H_2 в продуктах, %	15,4
	Концентрация CO в продуктах, %	12,3

Пример 10

20 Проницаемая матрица - пористая пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, размер пор 300 мкм. Нанесен активный компонент Co в количестве 2,0 мас.% от массы проницаемого материала.

Конвертируемый углеводородный газ - технический метан из баллона высокого давления согласно ТУ 51-841-87:

25	Площадь матрицы, cm^2	19,62
	Температура поверхности матрицы, °C	803
	Достигнутое значение коэффициента избытка окислителя	0,37
	Конверсия метана, %	99,3
30	Конверсия кислорода, %	99,0
	Концентрация H_2 в продуктах, %	19,7
	Концентрация CO в продуктах, %	14,1

35 Таким образом, заявленный способ обеспечивает достижение существенно более низких значений коэффициента избытка окислителя при конверсии углеводородных газов в синтез-газ, что, в свою очередь, обеспечивает более высокую конверсию углеводородного газа. Как следствие, получены более высокие концентрации целевых продуктов - H_2 и CO при более низком содержании в полученном синтез-газе исходного углеводорода.

40 (57) Формула изобретения

Способ получения синтез-газа при горении смеси углеводородного сырья с окислителем с мольным отношением углеводородного сырья к окислителю менее 1 при температуре менее 1100°C внутри одной или нескольких полостей, образованных материалом, проницаемым для смеси углеводородного сырья с окислителем, 45 отличающийся тем, что в качестве проницаемого материала полости используется пластина из алюмосиликатной керамики с нанесенным слоем оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана, с размером пор 1-1000 мкм, на внутреннюю поверхность которого нанесен каталитически активный компонент, выбранный из

металлов VIII группы Ni, Pd, Pt, Fe, Co с концентрацией в пределах 0,03-10 мас.% в расчете на массу пронцаемого материала.

5

10

15

20

25

30

35

40

45