(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202091180 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.08.06

(22) Дата подачи заявки
2017.11.21

(51) Int. Cl. *C07C 1/04* (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ П-КСИЛОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА И АРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА

(31) **201711133301.1**
(32) **2017.11.15**
(33) **CN**
(86) **PCT/CN2017/112109**
(87) **WO 2019/095404 2019.05.23**

(71) Заявитель:
ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕЗ (CN)

(72) Изобретатель:
Ни Юмин, Чжу Вэньлян, Лю Чжунминь, Лю Юн, Чэнь Чжиян, Лю Хончао, Ма Сианьган, Лю Шипин (CN)

(74) Представитель:
Ловцов С.В., Вилесов А.С., Гавриков К.В., Коптева Т.В., Левчук Д.В., Стукалова В.В., Ясинский С.Я. (RU)

(57) Раскрыт способ прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода. Способ предусматривает контакт сырья, содержащего синтез-газ и ароматический углеводород, исключая п-ксилол, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырья с получением выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол; и выделение п-ксилола из выходящего потока реакции, причем катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и необязательно по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, причем в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия, и содержание оксида металла в пересчете на металл составляет 10 мас.% или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и причем кислотное молекулярное сито представляет выбранное из группы, состоящей из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

202091180 A1

202091180 A1

СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ П-КСИЛОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА И АРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА

ОПИСАНИЕ

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к способу прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

П-ксилол (PX) является важным основным химическим сырьевым материалом, используемым главным образом для получения п-дибензойной кислоты (PTA), а п-дибензойная кислота используется для получения полиэтилентерефталата (PET). В настоящее время п-ксилол получают главным образом на комплексных перерабатывающих ароматические вещества предприятиях, на которых продукты высокой чистоты на основе PX получают из нафты путем риформинга, экстракцией ароматических веществ, фракционированием, диспропорционированием и трансалкилированием ароматических веществ, изомеризацией ксилола и разделением адсорбцией. Доля п-ксилола в трех видах ксилолов составляет менее 25% из-за термодинамического ограничения, и объем рециркулирующего материала является высоким, потребление энергии является высоким, и капиталовложения являются высоким. Алкилирование толуола с метанолом для получения п-ксилола может преодолевать термодинамическое ограничение, и можно получать высокую долю п-ксилола, что является перспективным путем получения PX.

Общеизвестным является то, что метанол обычно получают при помощи синтез-газа в качестве сырьевого материала. Если синтез-газ непосредственно реагирует с толуолом для получения п-ксилола, при помощи этого способа можно реализовать преимущества, состоящие в укорачивании пути реакции, снижении энергопотребления, снижении количества сточных вод и фиксированных капиталовложениях.

В документе WO2004/043593 раскрыт способ селективного получения п-ксилола путем реакции ароматического углеводорода с сырьем, содержащим монооксид углерода и водород, в присутствии селективно активированного катализатора и катализатора, используемого в способе, причем катализатор содержит материал на основе кислого силиката и металл или оксид металла с каталитической активностью.

Заявка на китайский патент CN104945219A раскрывает способ получения толуола и п-ксилола за одну стадию при помощи бензола и синтез-газа и с катализатором, используемым при этом, причем катализатор содержит компонент на основе оксида металла и компонент на основе твердой кислоты.

В патенте США №4487984 раскрыт способ получения алкильных ароматических соединений путем реакции ароматических соединений с синтез-газом в присутствии бифункционального катализатора при условиях алкилирования, в котором бифункциональный катализатор содержит сложный оксид меди, цинка и алюминия или хром и алюмосиликат.

Все еще существует потребность в разработке нового способа прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода, который может обеспечивать высокий коэффициент конверсии сырьевого материала и высокую селективность к п-ксилолу и является экологичным.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Для преодоления проблем уровня техники авторы настоящего изобретения провели кропотливое исследование. Обнаружили, что катализатор, содержащий высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и необязательно по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, является очень подходящим для прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода. Способ прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода, используя катализатор, может обеспечивать высокий коэффициент конверсии сырьевого материала и высокую селективность к п-ксилолу и является экологичным. Настоящее изобретение было выполнено на основе вышеуказанных обнаружений.

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение способа прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода, причем способ предусматривает:

контакт сырья, содержащего синтез-газ и ароматический углеводород, исключая п-ксилол, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырья с получением выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол; и

выделение п-ксилола из выходящего потока реакции,

причем катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида

металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и необязательно по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, причем в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия, и содержание оксида металла в пересчете на металл составляет 10 масс. % или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и причем кислотное молекулярное сито является выбранным из группы, состоящей из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

В одном варианте осуществления реакционная зона содержит реактор с неподвижным слоем катализатора или множество реакторов с неподвижным слоем катализатора, соединенных последовательно и/или параллельно.

В одном варианте осуществления условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне 300-450°C, давление реакции в диапазоне 0,5-10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне 1:9-9:1, среднечасовую массовую скорость подачи ароматического углеводорода в диапазоне 0,01-20 $ч^{-1}$ и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне 1000-20000 $ч^{-1}$.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

В первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода, причем способ предусматривает:

контакт сырья, содержащего синтез-газ и ароматический углеводород, исключая п-ксилол, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырья с получением выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол; и

выделение п-ксилола из выходящего потока реакции,

причем катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и необязательно по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, причем в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия, и содержание оксида металла в пересчете на металл составляет 10 масс. % или менее в пересчете на массу

высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и причем кислотное молекулярное сито является выбранным из группы, состоящей из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

Катализатор для получения п-ксилола

Как описано выше, катализатор, используемый в способе настоящего изобретения, содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и необязательно по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, причем в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия, и содержание оксида металла в пересчете на металл составляет 10 масс. % или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и причем кислотное молекулярное сито является выбранным из группы, состоящей из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

В одном варианте осуществления оксид металла в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, представляет собой оксид по меньшей мере одного из металлов, исключая алюминий и радиоактивные элементы. Предпочтительно оксид металла в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия. Более предпочтительно оксид металла в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома и циркония.

В одном варианте осуществления содержание оксида металла в пересчете на металл в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, составляет 10 масс. % или менее; предпочтительно 5 масс. % или менее; более предпочтительно 2 масс. % или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе. Если не указано иное, термин «содержание оксида металла» при использовании в настоящем документе не включает содержание оксида алюминия, если оксид алюминия присутствует.

В одном варианте осуществления средний размер частиц оксида металла в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, составляет 100 нм или менее, предпочтительно 50 нм или менее и более предпочтительно 20 нм или менее.

В предпочтительном варианте осуществления характерные дифракционные пики оксида металла не представлены на порошковой рентгенограмме высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе.

Высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, отличается от обычных материалов на основе сложных оксидов металлов, известных в данной области. Например, высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, имеет высокую степень диспергирования оксида металла (нет характерного дифракционного пика для оксида металла при дифракционном рентгеновском анализе), небольшую массовую долю оксида металла (обычно менее 10%) и небольшой средний размер частиц оксида металла (обычно менее 100 нм), и обычно имеет большую удельную площадь поверхности (обычно более 400 $м^2/г$). Обычные материалы на основе сложных оксидов металлов известны в данной области как материалы на основе сложных оксидов меди-цинка-алюминия ($CuZnAlO_x$) для низкотемпературного синтеза метанола, материалы на основе сложных оксидов цинка-хрома-алюминия ($ZnCrAlO_x$) и материалы на основе сложных оксидов цинка-циркония ($ZnZrO_x$) для высокотемпературного синтеза метанола и имеют массовую долю оксида металла обычно более 80%, значимые характерные рентгеновские дифракционные пики для оксида металла и удельную площадь поверхности обычно менее 100 $м^2/г$.

Без нежелательного ограничения какой-либо конкретной теорией считается, что большое количество инертного носителя, присутствующего в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, в настоящем изобретении может обеспечивать большую удельную площадь поверхности и может не только обеспечивать большую удельную площадь поверхности, но также стабилизировать оксид металла, используемый в качестве каталитически активного компонента, из-за эффекта удержания.

В одном варианте осуществления средний диаметр частиц высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, составляет 5 мм или менее, предпочтительно 1 мм или менее, более предпочтительно 0,5 мм или менее, еще более предпочтительно 0,1 мм или менее, еще более предпочтительно 0,05 мм или менее.

В некоторых вариантах осуществления высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, можно получать методом совместного осаждения-прокаливания. Например, в случае использования оксида алюминия в качестве носителя высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, можно получать следующим образом: составление смешанного водного раствора солей металлов из соли каталитически активного металла и соли алюминия; контакт смешанного водного раствора солей металлов с водным раствором осаждающего средства для совместного осаждения ионов металла в смешанном водном растворе солей металлов; состаривание и промывка, сушка, а затем прокаливание осадка. Примеры осаждающего средства включают, помимо прочего, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат аммония, бикарбонат натрия, бикарбонат калия, бикарбонат аммония, аммиачную воду, гидроксид натрия, гидроксид калия и их смеси.

В одном варианте осуществления температура при совместном осаждении находится в диапазоне от 0°C до 90°C, pH при совместном осаждении находится в диапазоне от 7,0 до 8,5, время состаривания составляет не менее 1 часа, а температура прокаливания находится в диапазоне от 300°C до 700°C.

В конкретном варианте осуществления высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, получают следующим образом: составление смешанного водного раствора солей металлов с общей концентрацией ионов металлов в диапазоне от 0,1 моль/л до 3,5 моль/л из соли каталитически активного металла и соли алюминия; затем контакт смешанного водного раствора солей металлов с водным раствором осаждающего средства с мольной концентрацией в диапазоне от 0,1 моль/л до 3,5 моль/л при температуре в диапазоне от 0°C до 90°C при перемешивании для совместного осаждения ионов металлов в соли металла; а затем состаривание в течение периода времени, значение pH раствора в процессе совместного осаждения может быть в диапазоне от 7,0 до 8,5, а время состаривания составляет не менее 1 часа; после фильтрации и промывки полученного осадка его прокаливают при температуре, например, в диапазоне от 300°C до 700°C с получением высокодиспергированных материалов на основе оксидов металлов, содержащихся на инертном носителе.

Нет конкретного ограничения для видов соли алюминия и соли каталитически активного металла, при условии, что они являются растворимыми в воде, например, с растворимостью в воде более 1 г/л при 25°C. Примеры соли алюминия и соли каталитически активного металла включают, помимо прочего, гидрохлорид, сульфат и

нитрат.

Нет конкретного ограничения для способа контакта смешанного водного раствора солей металлов с водным раствором осаждающего средства. В конкретном варианте осуществления контакт можно осуществлять подачей параллельными потоками, прямоточной подачей или противоточной подачей.

В других вариантах осуществления высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, можно получать золь-гелевой технологией. Например, в случае, где, по меньшей мере, диоксид кремния используют в качестве носителя, высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, можно получать следующим образом: совместное добавление водного раствора соли каталитически активного металла и водного раствора осаждающего средства в силоксановое соединение, так что можно проводить совместное осаждение и золь-гелевую реакцию, а затем промывка, сушка и затем прокаливание полученного геля с получением высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе. Примеры осаждающего средства включают, помимо прочего, одно или несколько из карбоната аммония, аммиачной воды, бикарбоната аммония, дигидрокарбоната аммония и мочевины.

В одном варианте осуществления силоксановое соединение представляет собой алкилортосиликат, и примеры алкилортосиликата включают, помимо прочего, метилортосиликат, этилортосиликат, н-пропилортосиликат, изопропилсиликат, н-бутилортосиликат, изобутилортосиликат, трет-бутилортосиликат и их смеси.

Компонент на основе кислотного молекулярного сита в катализаторе настоящего изобретения представляет выбранный из группы, включающей модифицированное кислотное молекулярное сито ZSM-5, модифицированное кислотное молекулярное сито ZSM-11 и их смеси.

В некоторых вариантах осуществления модификация кислотного молекулярного сита является одной или несколькими из модификации фосфором, модификации бором, модификации кремнием, модификации щелочноземельным металлом и модификации редкоземельным металлом.

В некоторых вариантах осуществления атомное отношение кремния к алюминию в кислотных молекулярных ситах ZSM-5 и ZSM-11 составляет Si/Al = 3-200, предпочтительно Si/Al = 100-150.

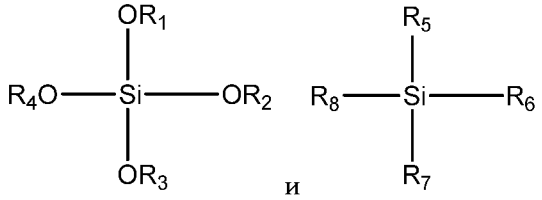
В некоторых вариантах осуществления кристаллы кислотных молекулярных сит ZSM-5 и ZSM-11 имеют размер в микрометрах или нанометрах, и кристаллы содержат микропористую структуру или мезопористую-микропористую структуру.

Модифицированное кислотное молекулярное сито коммерчески доступно или может быть получено известными в общем способами. Нет конкретного ограничения для конкретного способа получения модифицированного кислотного молекулярного сита. Например, модифицированное кислотное молекулярное сито можно получать модификацией коммерчески доступного кислотного молекулярного сита ZSM-5 или кислотного молекулярного сита ZSM-11.

В конкретном варианте осуществления кислотное молекулярное сито может быть пропитано, например, водным раствором H_3PO_4, $NH_4H_2PO_4$ или $(NH_4)_2HPO_4$, а затем пропитанное кислотное молекулярное сито сушат и затем прокаливают с получением модифицированного фосфором кислотного молекулярного сита с содержанием фосфора в диапазоне от 0,5 масс. % до 10 масс. % в пересчете на массу модифицированного молекулярного сита.

В другом конкретном варианте осуществления кислотное молекулярное сито можно пропитывать, например, водным раствором H_3BO_3, а затем пропитанное кислотное молекулярное сито сушат и затем прокаливают с получением модифицированного бором кислотного молекулярного сита с содержанием бора в диапазоне от 0,5 масс. % до 10 масс. % в пересчете на массу модифицированного молекулярного сита.

В еще одном конкретном варианте осуществления модифицированное кремнием кислотное молекулярное сито можно получать обработкой силоксановым соединением путем способа жидкофазного осаждения и/или обработкой силановым соединением путем способа парофазного осаждения. Силоксановые соединения и силановые соединения, которые можно использовать, представлены следующими структурными формулами:



,

где каждый из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 и R_8 независимо выбран из C_1-C_{10}алкила. Примером силоксанового соединения является этилортосиликат, а примером силанового соединения является тетраметитлсилан.

В конкретном варианте осуществления способ жидкофазного осаждения выполняют следующим образом: силоксановое соединение растворяют в инертном органическом растворителе с получением раствора силоксанового соединения, а затем кислотное молекулярное сито замачивают в растворе силоксанового соединения или пропитывают им, сушат и затем прокаливают с получением модифицированного кремнием кислотного молекулярного сита. В пересчете на массу модифицированного молекулярного

сита норма загрузки кремния в модифицированном кремнием кислотном молекулярном сите может составлять от 0,5 до 10,0 масс. %, и норма загрузки кремния не включает исходный кремний в кислотном молекулярном сите. Инертный органический растворитель может быть любым растворителем, который не реагирует с силоксановым соединением и молекулярным ситом, таким как н-гексан, циклогексан и н-гептан.

В конкретном варианте осуществления способ парофазного осаждения выполняют следующим образом: газообразное силановое соединение пропускают через кислотное молекулярное сито, а затем обработанное кислотное молекулярное сито прокаливают с получением модифицированного кремнием кислотного молекулярного сита. В пересчете на массу модифицированного молекулярного сита норма загрузки кремния в модифицированном кремнием кислотном молекулярном сите может составлять от 0,5 до 10,0 масс. %, и норма загрузки кремния не включает исходный кремний в кислотном молекулярном сите.

В конкретном варианте осуществления кислотное молекулярное сито может быть пропитано водным раствором соли щелочноземельного металла или соли редкоземельного металла, а затем пропитанное кислотное молекулярное сито можно отфильтровать, высушить и прокалить с получением модифицированного щелочноземельным металлом или редкоземельным металлом кислотного молекулярного сита с содержанием щелочноземельного металла или редкоземельного металла в диапазоне от 0,5 масс. % до 10 масс. % в пересчете на массу модифицированного молекулярного сита.

В одном варианте осуществления средний размер частиц кислотного молекулярного сита составляет 5 мм или менее, предпочтительно 0,5 мм или менее, более предпочтительно 0,1 мм или менее, еще более предпочтительно 0,05 мм или менее.

В некоторых вариантах осуществления диспергирующее средство является выбранным из оксида алюминия, диоксида кремния и их смесей. Нет конкретного ограничения для оксида алюминия, диоксида кремния или оксида алюминия-диоксида кремния, которые можно использовать в качестве диспергирующего средства, и они коммерчески доступны от многих поставщиков.

Нет конкретного ограничения для графитового порошка, который можно использовать в настоящем изобретении, и он коммерчески доступен от многих поставщиков. В некоторых вариантах осуществления графитовый порошок имеет средний размер частиц в диапазоне от 0,05 до 5 микронов.

В одном варианте осуществления катализатор, используемый в способе настоящего изобретения, можно получить способом, предусматривающим следующие стадии:

(1) обеспечения высокодиспергированного материала на основе оксида металла,

содержащегося на инертном носителе;

(2) обеспечения модифицированного кислотного молекулярного сита;

(3) смешивания высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, полученного на стадии (1), с модифицированным кислотным молекулярным ситом, полученным на стадии (2), и необязательно по меньшей мере одним из графитового порошка и диспергирующего средства с получением смеси и формования полученной смеси.

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %. Нижний предел для содержания высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, может составлять 12 масс. %, 15 масс. %, 18 масс. %, 20 масс. %, 22 масс. %, 25 масс. %, 28 масс. %, 30 масс. %, 32 масс. %, 35 масс. %, 38 масс. %, 40 масс. %, 42 масс. %, 45 масс. %, 48 масс. % или 50 масс. %, а верхний предел может составлять 88 масс. %, 85 масс. %, 82 масс. %, 80 масс. %, 78 масс. %, 75 масс. %, 72 масс. %, 70 масс. %, 68 масс. %, 65 масс. %, 62 масс. %, 60 масс. %, 58 масс. %, 55 масс. %, 52 масс. % или 50 масс. % в пересчете на массу катализатора.

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит кислотное молекулярное сито в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %. Нижний предел для содержания кислотного молекулярного сита может составлять 12 масс. %, 15 масс. %, 18 масс. %, 20 масс. %, 22 масс. %, 25 масс. %, 28 масс. %, 30 масс. %, 32 масс. %, 35 масс. %, 38 масс. %, 40 масс. %, 42 масс. %, 45 масс. %, 48 масс. % или 50 масс. %, а верхний предел может составлять 88 масс. %, 85 масс. %, 82 масс. %, 80 масс. %, 78 масс. %, 75 масс. %, 72 масс. %, 70 масс. %, 68 масс. %, 65 масс. %, 62 масс. %, 60 масс. %, 58 масс. %, 55 масс. %, 52 масс. % или 50 масс. % в пересчете на массу катализатора.

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит графитовый порошок в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 10 масс. %, например, в диапазоне 0-8 масс. %, 0-7 масс. %, 0-6 масс. % или 0-5 масс. %, в пересчете на массу катализатора.

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит диспергирующее средство в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 40 масс. %, например, в диапазоне 0-38 масс. %, 0-35 масс. %, 0-30 масс. % или 0-25 масс. %, в пересчете на массу катализатора.

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %, кислотное молекулярное сито в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %, графитовый порошок в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 10 масс. % и диспергирующее средство в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 40 масс. %, причем общее содержание высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и кислотного молекулярного сита находится в диапазоне от 60 масс. % до 100 масс. %, а массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, в количестве в диапазоне от 20 масс. % до 80 масс. %, кислотное молекулярное сито в количестве в диапазоне от 20 масс. % до 80 масс. %, графитовый порошок в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 3 масс. % и диспергирующее средство в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 30 масс. %, а массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора.

Нет конкретного ограничения для формы катализатора, только то, что она подходит для предполагаемого процесса применения. В конкретном варианте осуществления форма частиц катализатора может быть сферической, в форме бруска, цилиндрической, полуцилиндрической, призматической, в форме клевера, кольцеобразной, в форме гранулы, правильной или неправильной формы или хлопьями.

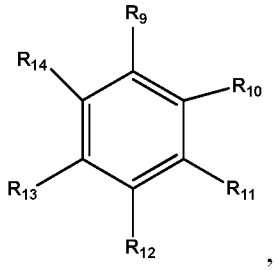
В настоящем изобретении термины «порошок», «частицы» и «порошкообразные частицы» используются взаимозаменяемо.

Способ получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода

Как указано выше, в способе настоящего изобретения проводят контакт сырья, содержащего синтез-газ и ароматический углеводород, исключая п-ксилол, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, которые достаточны для конверсии, по меньшей мере, части сырья с получением выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол.

В способе настоящего изобретения синтез-газ используют в качестве одного из сырьевых материалов. При использовании в настоящем изобретении термин «синтез-газ» относится к смеси водорода и монооксида углерода. В сырьевом материале синтез-газа мольное отношение водорода к монооксиду углерода может быть в диапазоне от 1:9 до 9:1, предпочтительно в диапазоне от 1:9 до 1:1.

В способе настоящего изобретения ароматический углеводород, исключая п-ксилол, также используют в качестве одного из сырьевых материалов. В одном варианте осуществления ароматический углеводород, исключая п-ксилол, представляет собой по меньшей мере один ароматический углеводород со следующей общей формулой:



,

где каждый из R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} и R_{14} независимо выбран из водорода или C_1-C_{10}гидрокарбила, предпочтительно C_1-C_6гидрокарбила, такого как метил, этил, пропил, изопропил или фенил.

Примеры сырьевого материала на основе ароматического углеводорода, который можно использовать в способе настоящего изобретения, включают, помимо прочего: бензол, толуол, этилбензол, м-ксилол, о-ксилол, кумол, симметричный триметилбензол, симметричный тетраметилбензол, бифенил и их смеси. В предпочтительном варианте осуществления сырьевой материал на основе ароматического углеводорода содержит толуол.

В способе настоящего изобретения реакционная зона может представлять собой один или несколько реакторов с неподвижным слоем катализатора. Реактор с неподвижным слоем катализатора может работать в непрерывном режиме. Когда используют множество реакторов с неподвижным слоем катализатора, множество реакторов может быть соединено последовательно, параллельно или комбинацией последовательных и параллельных соединений.

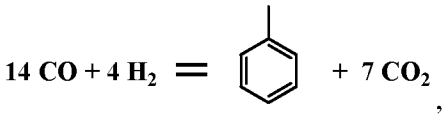
В способе настоящего изобретения условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне 300-450°C, давление реакции в диапазоне 0,5-10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне 1:9-9:1, среднечасовую массовую скорость подачи ароматического углеводорода в диапазоне 0,01-20 $ч^{-1}$ и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне 1000-20000 $ч^{-1}$.

В предпочтительном варианте осуществления условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне 320-400°C, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне 1:9-1:1, давление реакции в диапазоне 5,0-10,0 МПа, среднечасовую массовую скорость подачи ароматического углеводорода в диапазоне 0,5-3 $ч^{-1}$ и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в

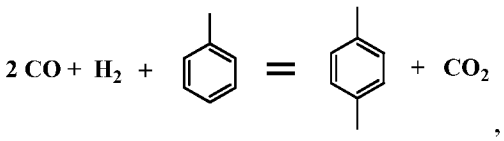
диапазоне 1000-4000 $ч^{-1}$.

Без нежелательного ограничения какой-либо конкретной теорией считается, что процесс реакции для получения п-ксилола путем реакции синтез-газа с ароматическим углеводородом является очень сложным и включает ряд процессов реакций, таких как:

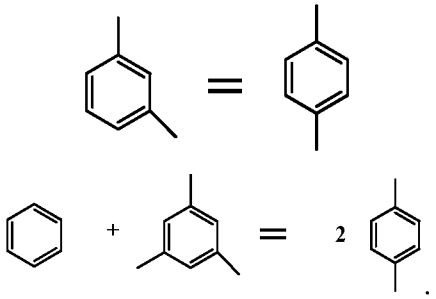
1) реакция для прямого получения ароматического углеводорода из синтез-газа (принимая в качестве примера прямое получение толуола)



2) реакция алкилирования синтез-газа с ароматическим углеводородом (принимая в качестве примера реакцию алкилирования синтез-газа с толуолом)



3) реакция переалкилирования (например, получение п-ксилола из м-ксилола и получение п-ксилола из симметричного триметилбензола и бензола)



Атомы кислорода в CO главным образом поступают в CO_2, поэтому при реакции получается небольшое количество отходящей воды.

Разделение выходящего потока реакции

В способе настоящего изобретения выделение продукционного п-ксилола из выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол, можно осуществлять согласно известным в общем способам.

Положительные эффекты настоящего изобретения включают: по сравнению со способом получения п-ксилола путем реакции алкилирования метанола и п-толуола способ настоящего изобретения имеет преимущества, состоящие в длительном сроке службы катализатора, меньшем количестве отходящей воды, низкой стоимости сырьевых материалов, широком диапазоне источников сырьевых материалов и низком энергопотреблении. По сравнению с обычными материалами на основе сложных оксидов металлов высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на

инертном носителе, используемый в способе настоящего изобретения, имеет преимущества, состоящие в большой удельной площади поверхности, высокой каталитической активности и низком содержании относительно дорогих компонентов на основе активного оксида металла, меньших выбросах ионов тяжелых металлов в процессе получения и более простом формовании в промышленный катализатор.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 показывает дифракционную рентгенограмму материала A в примере 1.

Фиг. 2 показывает дифракционную рентгенограмму материала REF-1 в сравнительном примере 1.

Подробное описание варианта осуществления настоящего изобретения

Настоящее изобретение будет описано более подробно ниже со ссылкой на примеры, но настоящее изобретение не ограничено этими примерами.

Если не указано иное, сырьевые материалы в вариантах осуществления настоящего изобретения приобретаются коммерчески.

В примерах два газовых хроматографа Agilent 7890 с автоматическим пробоотборником газа, детектором TCD, соединенным с колонкой с насадкой TDX-1, и детектором FID, соединенным FFAP и с капиллярной колонкой PLOT-Q, используются для автоматического анализа состава газа.

В примерах коэффициент конверсии и селективность рассчитывают на основе числа моль углерода:

Коэффициент конверсии монооксида углерода = [(число моль углерода в монооксиде углерода в сырье) - (число моль углерода в монооксиде углерода на выходе)] ÷ (число моль углерода в монооксиде углерода в сырье) × 100%;

Коэффициент конверсии толуола = [(число моль углерода в толуоле в сырье) - (число моль углерода в толуоле на выходе)] ÷ (число моль углерода в толуоле в сырье) × 100%;

Селективность к ксилолу = (число моль углерода в ксилоле на выходе) ÷ (число моль углерода во всех углеводородных продуктах на выходе - число моль углерода в сырьевом материале-толуоле) × 100%;

Доля п-ксилола = (число моль углерода в п-ксилола на выходе) ÷ (число моль углерода во всем ксилоле на выходе) × 100%

Когда сырьевой материал является другим ароматическим углеводородом, метод

расчета приводят в соответствие с толуолом.

Высокодиспергированные материалы на основе оксидов металлов, содержащиеся на инертном носителе

Пример 1

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,05 моль/л Zn^{2+} и 1,0 моль/л Al^{3+}, добавляли 0,5 моль/л раствор аммиака, температуру регулировали на уровне 70°С, а pH регулировали на уровне 7,2 одновременно в реакции совместного осаждения ионов металлов. После реакции реакционную смесь состаривали при 70°С в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали при 500°С в течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксида цинка, содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия, которому присваивали номер А. А содержит цинк в количестве 8,3 масс. %. Дифракционная рентгенограмма показана на фиг. 1.

Пример 2

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,02 моль/л Zn^{2+}, 0,02 моль/л Cr^{3+}и 1,0 моль/л Al^{3+}, с добавлением 1,0 моль/л раствора карбоната аммония, и температуру регулировали на уровне 70°С, а pH регулировали на уровне 7,5 одновременно в реакции совместного осаждения ионов металлов. После реакции реакционную смесь состаривали при 70°С в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали при 500°С в течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксидов цинка-хрома, содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия, которому присваивали номер В. В содержит цинк в количестве 3,1 масс. % и хром в количестве 2,5 масс. %.

Пример 3

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,01 моль/л Zn^{2+}, 0,01 моль/л Zr^{4+}и 1,0 моль/л Al^{3+}, добавляли 1,2 моль/л раствор карбоната натрия, температуру регулировали на уровне 70°С, а pH регулировали на уровне 7,5 одновременно в реакции совместного осаждения ионов металлов. После реакции реакционную смесь состаривали при 70°С в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали при 500°С течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксидов цинка-циркония, содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия, которому присваивали номер С. С содержит цинк в количестве 1,5 масс. % и цирконий в количестве 2,1 масс. %.

Пример 4

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,01 моль/л Zn^{2+}, 0,02 моль/л Cu^{2+} и 1,0 моль/л Al^{3+}, с добавлением 1,5 моль/л раствора карбоната калия, и температуру регулировали на уровне 70°C, а pH регулировали на уровне 7,9 одновременно в реакции совместного осаждения ионов металлов. После реакции реакционную смесь состаривали при 70°C в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксидов цинка-меди, содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия, которому присваивали номер D. D содержит цинк в количестве 1,5 масс. % и медь в количестве 3,1 масс. %.

Пример 5

Готовили 100 мл смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,2 моль/л Zn^{2+}, 0,2 моль/л Cr^{3+}, и готовили 100 мл 1,0 моль/л водного раствора мочевины. Два вышеуказанных раствора добавляли по каплям в 1 моль этилортосиликата и приводили в реакцию в течение 24 ч при комнатной температуре с получением геля. Гель промывали деионизированной водой, сушили при 100°C и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксидов цинка-хрома, содержащегося на инертном носителе из диоксида кремния, которому присваивали номер E. E содержит цинк в количестве 1,8 масс. % и хром в количестве 1,5 масс. %.

Пример 6

Готовили 100 мл смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,2 моль/л Zn^{2+}, 0,2 моль/л Zr^{4+}, и готовили 100 мл 1,0 моль/л водного раствора мочевины. Два вышеуказанных раствора добавляли по каплям в 1 моль этилортосиликата и приводили в реакцию в течение 24 ч при комнатной температуре с получением геля. Гель промывали деионизированной водой, сушили при 100°C и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением высокодиспергированного материала на основе оксидов цинка-циркония, содержащегося на инертном носителе из диоксида кремния, которому присваивали номер F. F содержит цинк в количестве 1,8 масс. % и цирконий в количестве 2,5 масс. %.

Сравнительный пример 1

Готовили 100 мл смешанного водного раствора нитратов, содержащего 1,0 моль/л Zn^{2+}, 0,50 моль/л Cr^{3+} и 0,20 моль/л Al^{3+}, с добавлением 1,0 моль/л раствора карбоната аммония, и температуру регулировали на уровне 70°C, а pH регулировали на уровне 7,5 одновременно в реакции совместного осаждения ионов металлов. После реакции реакционную смесь состаривали при 70°C в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с

получением сложного оксида цинка-хрома-алюминия, которому присваивали номер REF-1. Дифракционная рентгенограмма REF-1 показана на фиг. 2.

Получение модифицированного кислотного молекулярного сита

Пример 7

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al = 25 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-5 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем погружали в водный раствор $(NH_4)_2HPO_4$ (содержание P в водном растворе составляло 5 масс. %) с таким же объемом, как у молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, на 24 часа при комнатной температуре, сушили, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 4 масс. % P, которому присваивали номер G.

Пример 8

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al = 200 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-5 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем погружали в водный раствор H_3BO_3 (содержание B в водном растворе составляло 10 масс. %) с таким же объемом, как у молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, на 24 часа при комнатной температуре, сушили, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 8 масс. % B, которому присваивали номер H.

Пример 9

ZSM-11 натриевого типа (полученное от Aoke company) с Si/Al = 40 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-11 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-11 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем погружали в водный раствор H_3BO_3 (содержание B в водном

растворе составляло 10 масс. %) с таким же объемом, как у молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, на 24 часа при комнатной температуре, сушили, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 8 масс. % B, которому присваивали номер I.

Пример 10

ZSM-5 натриевого типа (полученное от Aoke company) с Si/Al = 3 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-5 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем обрабатывали циклогексановым раствором этилортосиликата (содержание Si в растворе составляло 10 масс. %) при 50°C в течение 4 часов. Реакционную смесь выпаривали досуха и прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 8 масс. % Si (исключая исходный Si в молекулярном сите), которому присваивали номер J.

Пример 11

ZSM-5 натриевого типа (полученное от Fuxu company) с Si/Al = 80 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. 500 г молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем обрабатывали 1 л/мин азота, содержащего тетраметилсилан с объемной долей 5%, при 200°C в течение 3 часов. И затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 2 масс. % Si (исключая исходный Si в молекулярном сите), которому присваивали номер K.

Пример 12

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al = 60 (атомное отношение) обменивали 3 раза с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония при 80°C (объемное отношение водного раствора нитрата аммония к молекулярному ситу составляло 20:1) с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-5 аммонийного типа прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, а затем погружали в смешанный водный раствор нитрата магния и нитрата церия (содержание Mg и Ce в водном растворе составляло 5 масс. % и 1,3 масс. %, соответственно) с таким же объемом, как у молекулярного сита

ZSM-5 аммонийного типа, на 24 часа при комнатной температуре, сушили, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего 4 масс. % Mg и 1 масс. % Ce, которому присваивали номер L.

Получение катализатора

Пример 13

20 массовых частей высокодиспергированного материала A на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, из примера 1, 70 массовых частей кислотного молекулярного сита G из примера 7, 5 массовых частей графитового порошка и 5 массовых частей диоксида кремния в качестве диспергирующего средства перемешивали до однородности, а затем нарезали на столбчатый катализатор с диаметром 4 мм и высотой 4 мм при помощи таблеточной машины, и ему присваивали номер M. Схема получения подытожена в таблице 1.

Примеры 14-18

Способ получения подобен примеру 13, а конкретная схема показана в таблице 1.

Сравнительный пример 2

20 массовых частей сложного оксида металлов REF-1 из сравнительного примера 1, 70 массовых частей кислотного молекулярного сита G из примера 7, 5 массовых частей графитового порошка и 5 массовых частей оксида кремния в качестве диспергирующего средства перемешивали до однородности, а затем нарезали на столбчатый катализатор с диаметром 4 мм и высотой 4 мм при помощи таблеточной машины, и ему присваивали номер REF-2.

Пример 19

75 массовых частей высокодиспергированного материала A на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, из примера 1 и 25 массовых частей кислотного молекулярного сита G из примера 7 перемешивали до однородности и измельчали в порошок менее 0,05 мм, а затем таблетировали и просеивали с получением гранулированного катализатора с размером в диапазоне 1-2 мм, которому присваивали номер S, и схема получения подытожена в таблице 1.

Примеры 20-24

Способ получения подобен примеру 19, а конкретная схема показана в таблице 1.

Сравнительный пример 3

75 массовых частей сложного оксида металлов REF-1 из сравнительного примера 1 и 25 массовых частей кислотного молекулярного сита G из примера 7 перемешивали до

однородности и измельчали в порошок менее 0,05 мм, а затем таблетировали и просеивали с получением гранулированного катализатора с размером в диапазоне 1-2 мм, которому присваивали номер REF-3.

Таблица 1. Схема получения катализатора

№ примера	№ катализатора	№ высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе (масс. %)	№ модифицированного кислотного молекулярного сита (масс. %)	Графитовый порошок (масс. %)	Диспергирующее средство (масс. %)
13	M	A (20%)	G (70%)	5%	оксид кремния (5%)
14	N	B (30%)	H (55%)	3%	оксид кремния (12%)
15	O	C (40%)	I (20%)	2%	оксид кремния (38%)
16	P	D (70%)	J (20%)	5%	оксид кремния (5%)
17	Q	E (45%)	K (45%)	2%	оксид кремния (8%)
18	R	F (60%)	L (25%)	5%	оксид кремния (10%)
19	S	A (75%)	G (25%)	0	0
20	T	B (10%)	H (90%)	0	0
21	U	C (90%)	I (10%)	0	0
22	V	D (50%)	J (50%)	0	0
23	W	E (80%)	K (20%)	0	0
24	X	F (65%)	L (35%)	0	0

Испытание для определения рабочих характеристик катализатора

Пример 25

200 г катализатора M загружали в реакционную пробирку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 28 мм и активировали при помощи 1000 мл/мин водорода при 300°C в течение 4 ч. Затем поток водорода переключали на поток синтез-газа и вводили поток толуола, реакцию проводили при следующих условиях: температура реакции (T) = 400°C, давление реакции (P) = 7,0 МПа, объемная скорость газа (GHSV) при стандартных условиях = 6000 $ч^{-1}$, объемное отношение CO к H_2 в синтез-газе составляло 1:1, массовая скорость (WHSV) толуола = 1,0 $ч^{-1}$. После стабилизации реакции продукт анализировали газовой хроматографией. Результаты реакции представлены в таблице 2.

Примеры 26-30

Пример 25 повторяли, но катализатор M в примере 25 заменяли на катализатор N-R. Результаты реакции показаны в таблице 2.

Сравнительный пример 4

Пример 25 повторяли, но катализатор M в примере 25 заменяли на катализатор

REF-2. Результаты реакции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты каталитической реакции в примерах 25-30 и сравнительном примере 4

	Катализатор	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Коэффициент конверсии толуола (%)	Селективность к ксилолу (%)	Доля п-ксилола (%)
Пример 25	M	34,5	28,5	93,6	98,5
Пример 26	N	36,1	27,1	88,9	97,6
Пример 27	O	30,3	20,3	86,0	94,1
Пример 28	P	24,4	21,7	90,0	97,3
Пример 29	Q	27,7	22,9	90,9	98,2
Пример 30	R	26,3	22,5	92,1	93,8
Сравнительный пример 4	REF-2	8,2	14,9	42,0	94,0

Пример 31

5 г катализатора S загружали в реакционную пробирку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм, и активировали при помощи 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 4 ч. Затем поток водорода переключали на поток синтез-газа и вводили поток толуола, реакцию проводили при следующих условиях: температура реакции (T) = 400°C, давление реакции (P) = 4,0 МПа, объемная скорость подачи газа (GHSV) при стандартных условиях = 4000 $ч^{-1}$, объемное отношение CO к H_2 в синтез-газе составляло 1,5:1, массовая скорость (WHSV) толуола = 0,5 $ч^{-1}$. Через 500 ч реакции продукты анализировали газовой хроматографией. Результаты реакции представлены в таблице 3.

Примеры 32-36

Условия реакции и результаты реакции показаны в таблице 3. Другие операции были такими же, как в примере 31.

Сравнительный пример 5

5 г катализатора REF-3 помещали в реакционную пробирку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм и активировали при помощи 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 4 ч, реакцию проводили при следующих условиях: температура реакции (T) = 400°C, давление реакции (P) = 4,0 МПа, объемная скорость синтез-газа (GHSV) при стандартных условиях = 4000 $ч^{-1}$, объемная доля водорода в синтез-газе (смешанный газ из CO и H_2) V (H_2)% = 40%, массовая скорость (WHSV) толуола = 0,5 $ч^{-1}$. Через 500 ч реакции продукты анализировали газовой хроматографией. Результаты реакции представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты каталитической реакции в примерах 31-36 и сравнительном примере 5

	Катализатор	Условие реакции	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Коэффициент конверсии толуола (%)	Селективность к ксилолу (%)	Доля п-ксилола (%)
Пр. 31	S	T = 400°C; P = 4,0 МПа; WHSV=0,5 $ч^{-1}$; GHSV = 4000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$% = 40%	25,8	78,2	87,8	98,8
Пр. 32	T	T = 370°C; P = 10,0 МПа; WHSV=0,01 $ч^{-1}$; GHSV = 20000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$ % = 90%	57,9	100	93,9	97,9
Пр. 33	U	T = 300°C; P = 0,5 МПа; WHSV=3 $ч^{-1}$; GHSV = 1000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$ % = 10%	12,2	15,5	82,0	94,3
Пр. 34	V	T = 450°C; P = 3,0 МПа; WHSV=20 $ч^{-1}$; GHSV = 8000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$ % = 65%	50,3	8,4	98,2	99,3
Пр. 35	W	T = 390°C; P = 5,0 МПа; WHSV=2 $ч^{-1}$; GHSV = 7000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$ % = 30%	31,3	29,7	96,0	98,8
Пр. 36	X	T = 340°C; P = 7,0 МПа; WHSV=1 $ч^{-1}$; GHSV = 12000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$ % = 75%	26,9	52,5	83,6	92,8
Ср. пр. 5	REF-3	T = 400°C; P = 4,0 МПа; WHSV=0,5 $ч^{-1}$; GHSV = 4000 $ч^{-1}$; $V(H_2)$% = 40%	8,9	17,9	45,0	95,0

Испытание для определения рабочих характеристик регенерации катализатора

Пример 37

Дезактивированный катализатор в примере 25 обрабатывали смесью 2 об. % кислорода и 98 об. % азота при 550°C в течение 10 ч для регенерации катализатора за один цикл. Его затем приводили в реакцию при условиях примера 25. Всего пять циклов регенерации проводили одинаковым образом. Данные каталитической активности через 500 ч реакции для каждого цикла выбирали для сравнения. Результаты представлены в

таблице 4.

Таблица 4. Результаты испытания рабочих характеристик регенерации катализатора в примере 37

Время регенерации	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Коэффициент конверсии толуола (%)	Селективность к ксилолу (%)	Доля п-ксилола (%)	Длительность каждого цикла (ч)
1	35,4	28,9	94,2	98,3	3300
2	34,1	28,1	93,3	98,0	3400
3	32,2	27,4	93,5	96,9	3200
4	29,5	27,1	93,6	97,3	3500
5	30,5	26,9	94,0	96,9	3200

Пример 38

Дезактивированный катализатор в примере 31 обрабатывали смесью 2 об. % кислорода и 98 об. % азота при 550°С в течение 10 ч для регенерации катализатора за один цикл. Его затем приводили в реакцию при условиях примера 31. Всего пять циклов регенерации проводили одинаковым образом. Данные каталитической активности через 500 ч реакции для каждого цикла выбирали для сравнения. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты испытания рабочих характеристик регенерации катализатора в примере 38

Время регенерации	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Коэффициент конверсии толуола (%)	Селективность к ксилолу (%)	Доля п-ксилола (%)	Длительность каждого цикла (ч)
1	25,4	77,9	85,1	97,7	3200
2	25,9	77,7	86,4	98,2	3300
3	25,1	78,0	85,3	96,8	3100
4	25,5	77,1	85,4	97,1	3400
5	25,7	76,9	83,7	96,8	3100

Примеры 39-44

Пример 25 повторяли, но сырьевой материал-толуол заменяли другим ароматическим углеводородом. Результаты реакции представлены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты каталитической реакции

№ примера	Сырьевой материал на основе ароматического углеводорода	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Коэффициент конверсии ароматического углеводорода (%)	Селективность к ксилолу (%)	Доля п-ксилола (%)
39	бензол	25,1	90,1	65,2	97,4
40	этилбензол	26,0	88,8	70,1	96,5
41	изопропилбензол	24,1	67,1	58,9	95,2
42	симметричный триметилбензол	24,3	66,6	71,3	94,8
43	симметричный тетраметилбензол	21,7	64,3	65,1	95,5
44	бифенил	20,4	85,7	75,3	94,6

Выше представлены только несколько вариантов осуществления настоящего изобретения, и они не ограничивают настоящее изобретение ни в какой форме. Хотя настоящее изобретение раскрыто в вышеуказанных предпочтительных вариантах осуществления, они не предназначены для ограничения настоящего изобретения. Без отклонения от объема технических решений настоящего изобретения небольшие изменения или модификации согласно техническому содержанию, раскрытому выше, сделанные любым специалистом в данной области, эквиваленты эквивалентным случаям реализации, и все они попадают в объем технических решений.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ прямого получения п-ксилола из синтез-газа и ароматического углеводорода, предусматривающий:

контакт сырья, содержащего синтез-газ и ароматический углеводород, исключая п-ксилол, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырья с получением выходящего потока реакции, содержащего п-ксилол; и

выделение п-ксилола из выходящего потока реакции,

причем катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, кислотное молекулярное сито и по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, причем в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, инертный носитель представляет собой по меньшей мере один выбранный из диоксида кремния и оксида алюминия, и содержание оксида металла в пересчете на металл составляет 10 масс. % или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и причем кислотное молекулярное сито является выбранным из группы, содержащей модифицированное кислотное молекулярное сито ZSM-5, модифицированное кислотное молекулярное сито ZSM-11 и их смеси.

2. Способ по п. 1, предусматривающий по меньшей мере один из следующих признаков:

- реакционная зона содержит реактор с неподвижным слоем катализатора или множество реакторов с неподвижным слоем катализатора, соединенных последовательно и/или параллельно;

- условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне 300-450°C, давление реакции в диапазоне 0,5-10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне 1:9 до 9:1, среднечасовую массовую скорость подачи ароматического углеводорода в диапазоне 0,01-20 $ч^{-1}$ и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне 1000-20000 $ч^{-1}$;

- оксид металла представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия;

- содержание оксида металла в пересчете на металл в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, составляет 5 масс. % или менее в пересчете на массу высокодиспергированного материала на основе

оксида металла, содержащегося на инертном носителе;

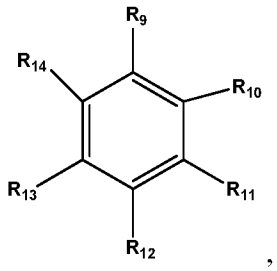
- размер частиц оксида металла в высокодиспергированном материале на основе оксида металла, содержащемся на инертном носителе, составляет 100 нм или менее;

- модификация кислотного молекулярного сита является одной или несколькими из модификации фосфором, модификации бором, модификации кремнием, модификации щелочноземельным металлом и модификации редкоземельным металлом;

- атомное отношение кремния к алюминию в кислотных молекулярных ситах ZSM-5 и ZSM-11 составляет Si/Al = 3-200;

- форма частиц катализатора может быть сферической, в форме бруска, цилиндрической, полуцилиндрической, призматической, в форме клевера, кольцеобразной, в форме гранулы, правильной или неправильной формы или хлопьями; и

- ароматический углеводород, исключая п-ксилол, представляет собой по меньшей мере один ароматический углеводород со следующей общей формулой:



,

где каждый R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} и R_{14} независимо выбран из водорода или C_1-C_{10}гидрокарбила.

3. Способ по п. 1, в котором катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %, кислотное молекулярное сито в количестве в диапазоне от 10 масс. % до 90 масс. %, графитовый порошок в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 10 масс. % и диспергирующее средство в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 40 масс. %; причем общее содержание высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, и кислотного молекулярного сита находится в диапазоне от 60 масс. % до 100 масс. %; и причем массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора.

4. Способ по п. 1, в котором катализатор содержит высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, в количестве в диапазоне от 20 масс. % до 80 масс. %, кислотное молекулярное сито в количестве в диапазоне от 20 масс. % до 80 масс. %, графитовый порошок в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 5 масс. % и диспергирующее средство в количестве в диапазоне от 0 масс. % до 30 масс. %; причем массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора.

5. Способ по п. 1, в котором средний размер частиц высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, составляет 5 мм или менее, и средний размер частиц кислотного молекулярного сита составляет 5 мм или менее;

предпочтительно средний диаметр частиц высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, составляет 0,05 мм или менее, и средний диаметр частиц кислотного молекулярного сита составляет 0,05 мм или менее.

6. Способ по п. 1, в котором катализатор получен способом, предусматривающим следующие стадии:

(1) обеспечения высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе;

(2) обеспечения модифицированного кислотного молекулярного сита;

(3) смешивания высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе, полученного на стадии (1), с модифицированным кислотным молекулярным ситом, полученным на стадии (2), и по меньшей мере одним, выбранным из графитового порошка и диспергирующего средства, с получением смеси и формования полученной смеси.

7. Способ по п. 6, в котором способ получения катализатора предусматривает по меньшей мере один из следующих признаков:

- на стадии (1) высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, получают методом осаждения-прокаливания или золь-гелевым методом;

- модифицированная кислотная молекула представляет собой выбранную из модифицированного фосфором, модифицированного бором, модифицированного кремнием, модифицированного щелочноземельным металлом и/или модифицированного редкоземельным металлом молекулярного сита ZSM-5 и молекулярного сита ZSM-11;

- на стадии (3) смесь формуют в частицы катализатора путем метода экструзии или метода формования.

8. Способ по п. 6, в котором на стадии (1) способа получения катализатора высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, обеспечивают способом, предусматривающим следующие стадии:

составления смешанного водного раствора солей металлов из соли каталитически активного металла и соли алюминия; контакта смешанного водного раствора солей металлов с водным раствором осаждающего средства для совместного осаждения ионов

металлов в смешанном водном растворе солей металлов; состаривания и промывки, сушки и прокаливания осадка с получением высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе.

9. Способ по п. 8, предусматривающий по меньшей мере один из следующих признаков:

- соль каталитически активного металла и соль алюминия являются выбранными из гидрохлорида, сульфата и нитрата;

- осаждающее средство представляет выбранное из карбоната натрия, карбоната калия, карбоната аммония, бикарбоната натрия, бикарбоната калия, бикарбоната аммония, аммиачной воды, гидроксида натрия, гидроксида калия и их смесей;

- совместное осаждение проводят при температуре в диапазоне от 0°C до 90° □;

- значение pH при совместном осаждении находится в диапазоне от 7,0 до 8,5;

- время состаривания составляет не менее 1 часа;

- прокаливание проводят при температуре в диапазоне от 300°C до 700°C.

10. Способ по п. 6, в котором на стадии (1) способа получения катализатора высокодиспергированный материал на основе оксида металла, содержащийся на инертном носителе, обеспечивают способом, предусматривающим стадии:

совместного добавления водного раствора соли каталитически активного металла и водного раствора осаждающего средства в силоксановое соединение, так что можно проводить совместное осаждение и золь-гелевую реакцию, а затем промывки, сушки и затем прокаливания полученного геля с получением высокодиспергированного материала на основе оксида металла, содержащегося на инертном носителе.

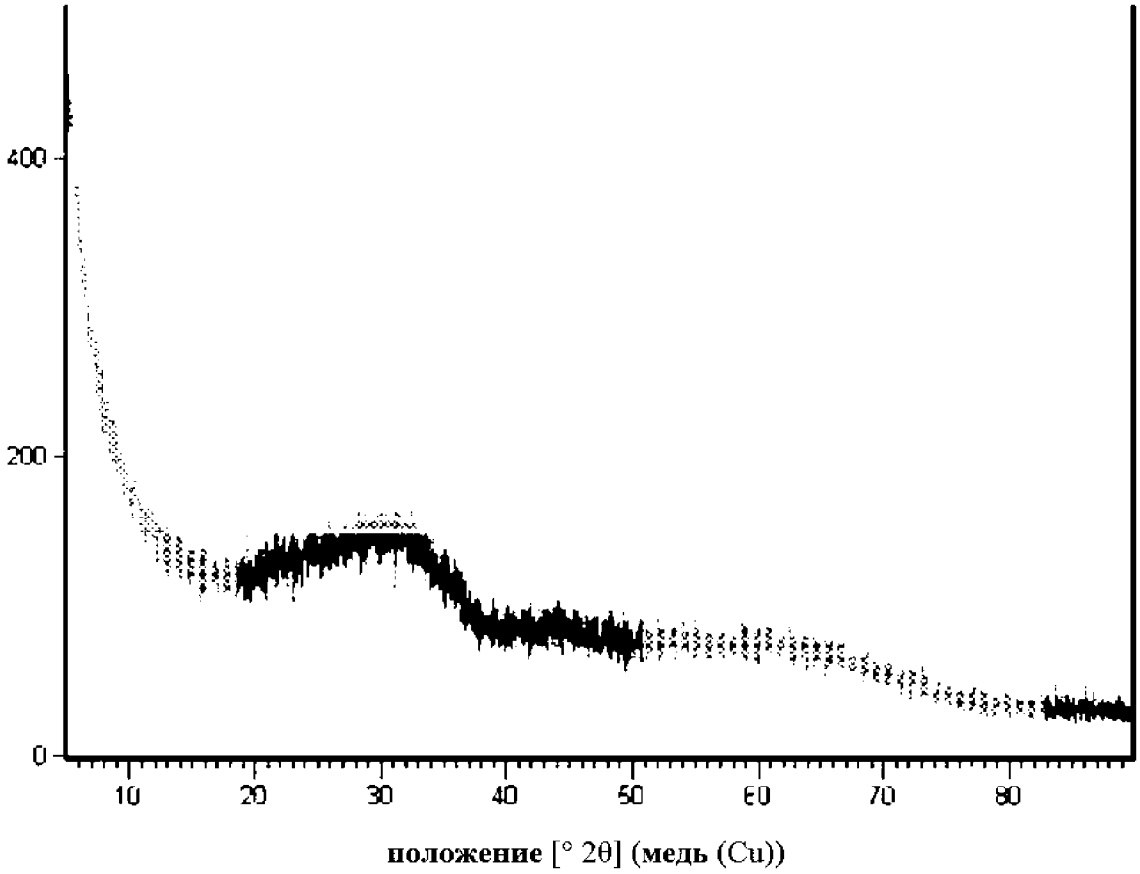
11. Способ по п. 10, предусматривающий по меньшей мере один из следующих признаков:

- осаждающее средство представляет выбранное из группы, содержащей карбонат аммония, аммиачную воду, бикарбонат аммония, дигидрокарбонат аммония, мочевину и их смеси;

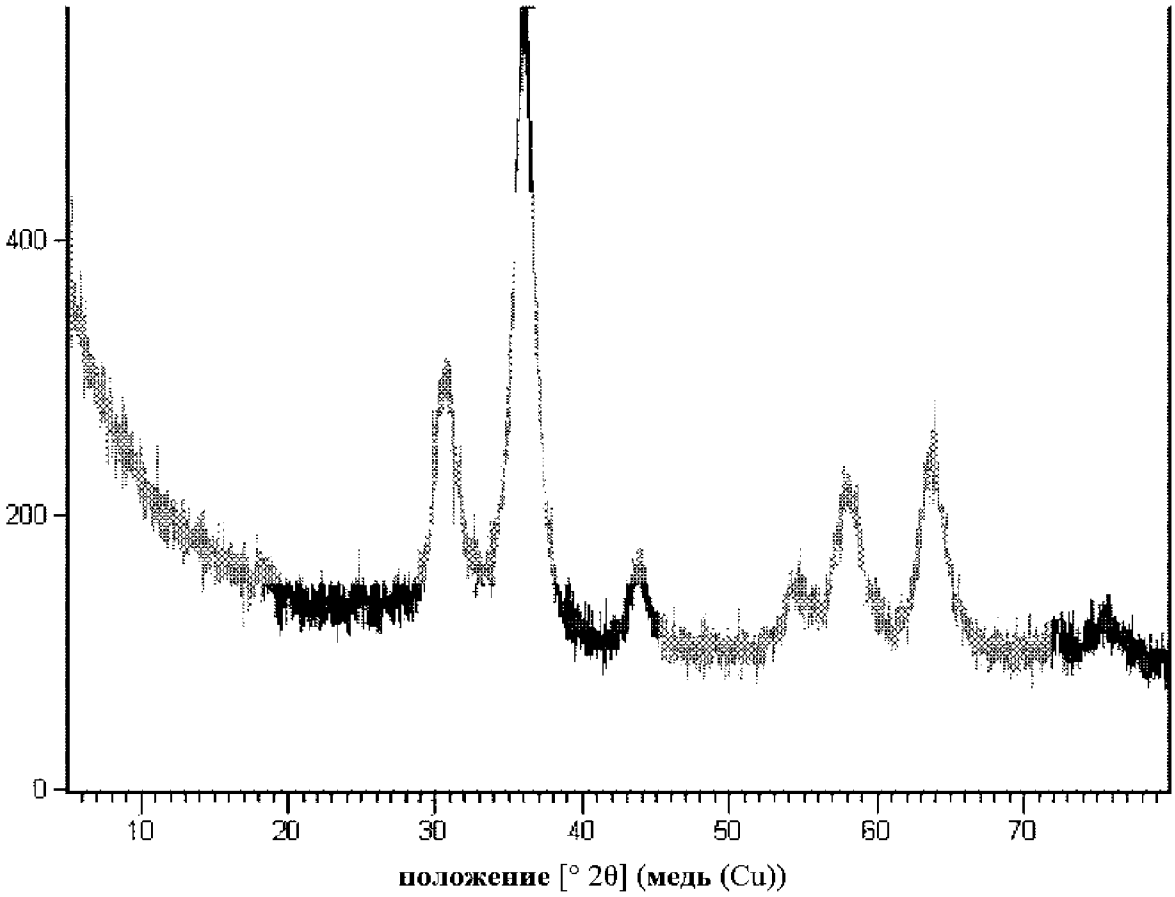
- силоксановое соединение представляет собой алкилортосиликат, предпочтительно выбранный из метилортосиликата, этилортосиликата, н-пропилортосиликата, изопропилортосиликата, тетрабутилортосиликата, изобутилортосиликата, трет-бутилортосиликата и их смесей.

12. Способ по п. 1, в котором ароматический углеводород, исключая п-ксилол, представляет выбранный из группы, содержащей бензол, толуол, этилбензол, м-ксилол, о-ксилол, кумол, симметричный триметилбензол и симметричный тетраметилбензол, бифенил и их смеси.

13. Способ по п. 1, в котором условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне от 320°C до 400°C, давление реакции в диапазоне от 5,0 МПа до 10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 1:1, среднечасовую массовую скорость подачи ароматического углеводорода в диапазоне от 0,5 $ч^{-1}$ до 3 $ч^{-1}$ и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в диапазоне от 1000 $ч^{-1}$ до 4000 $ч^{-1}$.



Фиг. 1



Фиг. 2