

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041174**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.21

(51) Int. Cl. **B01J 29/40** (2006.01)

(21) Номер заявки
202091188

(22) Дата подачи заявки
2018.10.29

(54) СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) **201711133394.8**

**Хончао, Ма Сианьган, Лю Шипин
(CN)**

(32) **2017.11.15**(33) **CN**(43) **2020.11.09**

(74) Представитель:

(86) **PCT/CN2018/112424**

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

(87) **WO 2019/095986 2019.05.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕЗ (CN)**

(56) **CN-A-106268924
CN-A-106423195
CN-A-102895990
CN-A-103372456
CN-A-101270297
US-A1-2014018232**

(72) Изобретатель:
**Ни Юмин, Чжу Вэньлянь, Лю
Чжунминь, Лю Юн, Чэнь Чжиянь, Лю**

(57) Настоящее изобретение раскрывает способ получения ароматических соединений из синтез-газа, который предусматривает: а) контакт потока сырьевого газа, содержащего синтез-газ, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевого материала с получением выходящего потока реакции; б) разделение выходящего потока реакции с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, и жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода; с) возврат рециркулируемого потока в реакционную зону; и d) выделение ароматических продуктов из жидкого потока, причем катализатор содержит по меньшей мере одно из содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, кислотного молекулярного сита и необязательно графитового порошка и диспергирующего средства. Способ прямого получения ароматического углеводорода из синтез-газа. Способ предусматривает: а) облегчение контакта сырьевого потока, содержащего синтез-газ, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевых материалов с получением выходящего потока реакции; б) разделение выходящего потока реакции с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газообразные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, а также жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода; с) возврат рециркулируемого потока в реакционную зону; и d) выделение ароматического углеводородного продукта из жидкого потока, причем катализатор содержит содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, кислотное молекулярное сито и по меньшей мере одно из графитового порошка и диспергирующего средства, необязательно.

041174
B1

041174
B1

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Изобретение относится к способу прямого получения ароматических соединений из синтез-газа.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Ароматические соединения (в частности, бензол, толуол и ксилол, которые совместно называются ВТХ) являются важными основными органическими химическими сырьевыми материалами. В настоящее время ароматические соединения получают главным образом при помощи нефти в качестве сырьевого материала, и технологии их производства включают, например, каталитический риформинг нефти, гидрирование бензина, экстракцию ароматических соединений, конверсию тяжелых ароматических соединений в легкие ароматические соединения и ароматизацию легких углеводородов. Однако из-за истощения источников нефти большое значение приобрела разработка других путей производства, таких как химические пути на основе угля для получения ароматических соединений. Например, технология получения ароматических соединений (МТА) с использованием метанола в качестве сырьевого материала для углехимических продуктов была подробно изучена, и некоторые технологии были запущены в серийное производство.

Способ прямого получения ароматических соединений из синтез-газа не содержит промежуточную стадию получения метанола и/или диметилового эфира и, таким образом, является очень привлекательным.

Заявка на китайский патент CN105944751A сообщает о катализаторе для прямого получения ароматических соединений из синтез-газа. Катализатор состоит из металлического активного компонента, вспомогательного средства и материала на основе молекулярного сита ZSM-5 водородного типа. Металлический активный компонент представляет собой один или несколько оксидов железа, молибдена, кобальта, цинка и галлия, а вспомогательное средство представляет собой один или несколько оксидов натрия, калия, кальция, магния, ванадия, хрома, марганца и меди.

Заявки на китайский патент CN101422743A, CN106215972A, CN106540740A и CN106268924A также раскрывают катализатор, подходящий для прямого получения ароматических соединений из синтез-газа.

Все еще остается потребность в способе, подходящем для прямого получения ароматических соединений из синтез-газа, и катализаторе, используемом при этом, который имеет высокий выход ароматических углеводородов и селективность к ним.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Для преодоления проблем уровня техники авторы настоящего изобретения провели кропотливое исследование. В результате обнаружили, что катализатор, содержащий по меньшей мере одно из содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, кислотного молекулярного сита и необязательно графитового порошка и диспергирующего средства, является очень подходящим для способа прямого получения ароматических соединений из синтез-газа. Способ прямого получения ароматических соединений из синтез-газа при помощи катализатора может обеспечивать высокий коэффициент конверсии сырьевых материалов и высокий выход и высокую селективность к продукционным ароматическим соединениям. Настоящее изобретение было выполнено на основе вышеуказанных обнаружений.

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение способа прямого получения ароматических соединений из синтез-газа, который предусматривает:

a) контакт потока сырьевого материала, содержащего синтез-газ, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевого материала с получением выходящего потока реакции;

b) разделение выходящего потока реакции с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, и жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода; причем газофазный углеводород с 1 атомом углерода представляет собой метан; газофазный углеводород с 2 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из этана и этилена; газофазный углеводород с 3 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из пропана, циклопропана и пропилена; и газофазный углеводород с 4 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из н-бутана, изобутана, циклобутана, 1-бутена, 2-бутена, изобутена и бутадиена;

c) возврат рециркулируемого потока в реакционную зону; и

d) выделение ароматических продуктов из жидкого потока,

причем катализатор содержит содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, кислотное молекулярное сито, причем содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла имеет высокую степень диспергирования оксида металла, небольшую массовую долю оксида металла, составляющую менее или равную 10% и небольшой средний размер частиц оксида металла, составляющий менее 100 нм, и имеет большую удельную площадь поверхности, составляющую более 400 м²/г, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия; оксид металла представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия; и кислот-

ное молекулярное сито выбрано 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 от 300 до 450°C, давление реакции в диапазоне от 0,5 до 10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 9:1 и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

В первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ прямого получения ароматических соединений из синтез-газа, причем способ предусматривает:

а) контакт потока сырьевого материала, содержащего синтез-газ, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевого материала с получением выходящего потока реакции;

б) разделение выходящего потока реакции с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, и жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода; причем газофазный углеводород с 1 атомом углерода представляет собой метан; газофазный углеводород с 2 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из этана и этилена; газофазный углеводород с 3 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из пропана, циклопропана и пропилена; и газофазный углеводород с 4 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из н-бутана, изобутана, циклобутана, 1-бутена, 2-бутена, изобутена и бутадиена;

с) возврат рециркулируемого потока в реакционную зону; и

д) выделение ароматических продуктов из жидкого потока,

причем катализатор содержит содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, кислотное молекулярное сито, причем содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла имеет высокую степень диспергирования оксида металла, небольшую массовую долю оксида металла, составляющую менее или равную 10% и небольшой средний размер частиц оксида металла, составляющий менее 100 нм, и имеет большую удельную площадь поверхности, составляющую более 400 м²/г, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия; оксид металла представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия; и кислотное молекулярное сито выбрано из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

Катализатор для прямого получения ароматических соединений из синтез-газа Как описано выше, катализатор, используемый в способе настоящего изобретения, содержит содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, кислотное молекулярное сито, причем содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла имеет высокую степень диспергирования оксида металла, небольшую массовую долю оксида металла, составляющую менее или равную 10% и небольшой средний размер частиц оксида металла, составляющий менее 100 нм, и имеет большую удельную площадь поверхности, составляющую более 400 м²/г, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия; оксид металла представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия; и кислотное молекулярное сито выбрано из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

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

В одном варианте осуществления содержание оксида металла в содержащемся на инертном носителе высокодиспергированном материале на основе оксида металла в пересчете на металл составляет 10 мас.% или менее; предпочтительно 5 мас.% или менее; более предпочтительно 2 мас.% или менее в пересчете на массу содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла. Если не определено 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 содержащемся на инерт-

ном носителе высокодиспергированном материале на основе оксида металла составляет 100 нм или менее, предпочтительно 50 нм или менее и более предпочтительно 20 нм или менее.

В предпочтительном варианте осуществления порошковая рентгенограмма содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла не показывает характерный дифракционный пик оксида металла.

Содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла отличается от обычных материалов на основе сложных оксидов металлов, известных в данной области. Например, вышеупомянутый 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 м²/г). Обычные материалы на основе сложных оксидов металлов, такие 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) для высокотемпературного синтеза метанола и материалы на основе сложных оксидов цинка-циркония (ZnZrO_x), известные в данной области, имеют массовую долю оксида металла обычно более 80%, имеют значимые характерные рентгеновские дифракционные пики для оксидов металлов и имеют удельную площадь поверхности обычно менее 100 м²/г.

Без ограничения какой-либо конкретной теорией считается, что большое количество инертного носителя в содержащемся на инертном носителе высокодиспергированном материале на основе оксида металла настоящего изобретения может обеспечивать не только 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 содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла составляет 5 мкм или менее, предпочтительно 1 мкм или менее, более предпочтительно 0,5 мкм или менее, еще более предпочтительно 0,1 мкм или менее, еще более предпочтительно 0,05 мкм или менее.

В некоторых вариантах осуществления содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла можно получать методом совместного осаждения-прокаливания. Например, в случае использования оксида алюминия в качестве носителя содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла можно получать следующим образом: соль каталитически активного металла и соли алюминия составляют в водный раствор смешанных солей металлов; водный раствор смешанных солей металлов приводят в контакт с водным раствором осаждающего средства для совместного осаждения ионов металла в водном растворе смешанных солей металлов; состаривают и осадок промывают, сушат и прокаливают. 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 до 90°C, pH при совместном осаждении находится в диапазоне от 7,0 до 8,5, время состаривания составляет не менее 1 ч, а температура прокаливания находится в диапазоне от 300 до 700°C.

В одном конкретном варианте осуществления содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла получают следующим образом: соль каталитически активного металла и соль алюминия составляют в водный раствор смешанных солей металлов с общей концентрацией ионов металлов в диапазоне от 0,1 до 3,5 моль/л; затем водный раствор смешанных солей металлов приводят в контакт с водным раствором осаждающего средства с мольной концентрацией в диапазоне от 0,1 до 3,5 моль/л при температуре в диапазоне от 0 до 90°C при перемешивании для совместного осаждения ионов металлов в соли металла; а затем состаривают 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 ч; полученный осадок фильтруют и промывают, а затем прокаливают при температуре, например, в диапазоне от 300 до 700°C с получением содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксидов металлов.

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 водного раствора смешанных солей металлов с водным раствором осаждающего средства. В одном конкретном варианте осуществления контакт можно осуществлять подачей параллельными потоками, прямоточной подачей или протivotочной подачей.

В других вариантах осуществления содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла можно получать золь-гелевой технологией. Например, в случае, где, по меньшей мере, диоксид кремния используют в качестве носителя, содержащийся на инертном носите-

ле высокодиспергированный материал на основе оксида металла можно получать следующим образом: водный раствор соли каталитически активного металла и водный раствор осаждающего средства добавляют в соединение с силоксигруппой, позволяют произойти совместному осаждению и золь-гелевой реакции, а затем полученный гель промывают, сушат и затем прокачивают с получением содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла. Примеры осаждающего средства включают, помимо прочего, одно или несколько из карбоната аммония, аммиачной воды, бикарбоната аммония, дигидрокарбоната аммония и мочевины.

В одном варианте осуществления соединение с силоксигруппой представляет собой алкилортосиликат, и его примеры включают, помимо прочего, метилортосиликат, этилортосиликат, н-пропилортосиликат, изопропилортосиликат, н-бутилортосиликат, изобутилортосиликат, трет-бутилортосиликат и их смеси.

Компонент на основе кислотного молекулярного сита в катализаторе настоящего изобретения выбран из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

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.

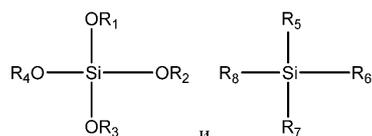
В некоторых вариантах осуществления атомное отношение кремния к алюминию в кислотных молекулярных ситах ZSM-5 и ZSM-11 составляет Si/Al=3-200, предпочтительно Si/Al=100-150.

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 одном конкретном варианте осуществления кислотное молекулярное сито может быть пропитано, например, водными растворами H_3PO_4 , $NH_4H_2PO_4$ или $(NH_4)_2HPO_4$, а затем пропитанное кислотное молекулярное сито сушат и затем прокачивают с получением модифицированного фосфором кислотного молекулярного сита, содержащим в диапазоне от 0,5 до 10 мас.% фосфора 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 прокачивают с получением модифицированного бором кислотного молекулярного сита, содержащего от 0,5 до 10 мас.% бора в пересчете на массу модифицированного молекулярного сита.

В еще одном конкретном варианте осуществления модифицированное кремнием кислотное молекулярное сито можно получать обработкой силоксановым соединением в способе жидкофазного осаждения и/или обработкой силановым соединением в способе 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 представляет собой C_{1-10} алкил. Примером силоксанового соединения является этилортосиликат, а примером силанового соединения является тетраметилсилан.

В одном конкретном варианте осуществления способ жидкофазного осаждения выполняют следующим образом: кремнийсодержащее соединение растворяют в инертном органическом растворителе с получением раствора кремнийсодержащего соединения, а затем кислотное молекулярное сито замачивают в растворе или пропитывают им, сушат и затем прокачивают с получением модифицированного кремнием кислотного молекулярного сита. В пересчете на массу модифицированного молекулярного сита загрузка кремния в модифицированном кремнием кислотном молекулярном сите может составлять в диапазоне от 0,5 до 10,0 мас.%, и загрузка 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 одном конкретном варианте осуществления способ парофазного осаждения выполняют следующим образом: газообразное силановое соединение пропускают через кислотное молекулярное сито, а затем обработанное кислотное молекулярное сито прокачивают с получением модифицированного кремнием кислотного молекулярного сита. В пересчете на массу модифицированного молекулярного сита загрузка кремния в модифицированном кремнием кислотном молекулярном сите может составлять в

диапазоне от 0,5 до 10,0 мас.%, и загрузка кремния не включает исходный кремний в кислотном молекулярном сите.

В одном 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, содержащего в диапазоне от 0,5 до 10 мас.% щелочноземельного металла или редкоземельного металла в пересчете на массу модифицированного молекулярного сита.

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

В некоторых вариантах осуществления диспергирующее средство выбрано 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 мкм.

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

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

(2) обеспечения модифицированного кислотного молекулярного сита;

(3) смешивания по меньшей мере одного из содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, полученного на стадии (1), модифицированного кислотного молекулярного сита, полученного на стадии (2), и необязательно графитового порошка и диспергирующего средства, и формования полученной смеси.

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

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

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

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

В некоторых вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит в диапазоне от 10 до 90 мас.% содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, в диапазоне от 10 до 90 мас.% кислотного молекулярного сита, в диапазоне от 0 до 10 мас.% графитового порошка и в диапазоне от 0 до 40 мас.% диспергирующего средства, причем общее содержание содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла и кислотного молекулярного сита находится в диапазоне от 60 до 100 мас.%, а массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления катализатор настоящего изобретения содержит в диапазоне от 20 до 80 мас.% содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, в диапазоне от 20 до 80 мас.% кислотного молекулярного сита, в диапазоне от 0 до 5 мас.% графитового порошка и в диапазоне от 0 до 30 мас.% диспергирующего средства, 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, частицами правильной или неправильной формы или пластинчатой формы.

В настоящем изобретении термины "порошок", "частица" и "порошкообразная частица" использу-

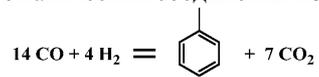
ются взаимозаменяемо.

Способ прямого получения ароматических соединений из синтез-газа.

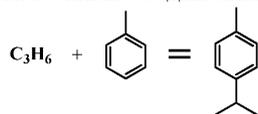
Как указано выше, в способе настоящего изобретения поток сырьевого материала, содержащий синтез-газ, соединяют с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевого материала с получением выходящего потока реакции.

Считается, что реакции, происходящие в реакционной зоне, являются очень сложными и включают ряд процессов реакций, таких как:

1) реакция прямого получения ароматических соединений из синтез-газа, например



2) алкилирование олефинов с ароматическими соединениями, например



Атом кислорода в CO главным образом поступает в CO₂, поэтому при реакции получается небольшое количество отходящей воды.

В способе настоящего изобретения синтез-газ используют в качестве сырьевого материала. При использовании в настоящем изобретении термин "синтез-газ" относится к смеси водорода и монооксида углерода. В сырьевом материале на основе 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 реакционная зона может быть одним или несколькими реакторами с неподвижным слоем катализатора. Реактор с неподвижным слоем катализатора может работать в непрерывном режиме. Когда используют множество реакторов с неподвижным слоем катализатора, множество реакторов могут быть соединены последовательно, параллельно или комбинацией последовательных и параллельных соединений.

В способе настоящего изобретения условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне от 300 до 450°C, давление реакции в диапазоне от 0,5 до 10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 9:1 и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹.

В предпочтительном варианте осуществления условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне от 320 до 400°C, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 1:1, давление реакции в диапазоне от 5,0 до 10,0 МПа и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне от 1000 до 5000 ч⁻¹.

В способе настоящего изобретения выходящий поток реакции, полученный на стадии контакта, может содержать ароматические соединения, газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавшие сырьевые материалы.

В одном варианте осуществления газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода представляют собой по меньшей мере один, выбранный из метана, этана, этилена, пропана, циклопропана, пропилена, н-бутана, изобутана, циклобутана, 1-бутена, 2-бутена, изобутена и бутадиена.

В одном варианте осуществления ароматические соединения представляют собой по меньшей мере одно, выбранное из моноциклических ароматических соединений, содержащих 6-11 атомов углерода. Примеры моноциклических ароматических соединений, содержащих 6-11 атомов углерода, включают, помимо прочего, бензол, толуол, этилбензол, п-ксилол, м-ксилол, о-ксилол, мезитилен и мезитилен.

Разделение выходящего потока реакции.

В способе настоящего изобретения выходящий поток реакции разделяют с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, и жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода. Этого можно достичь известными в общем способами, такими как разделение газа и жидкости. Жидкий поток можно затем направлять в последующее устройство разделения для дополнительного разделения с получением ароматических продуктов, а рециркулируемый поток можно направлять в реакционную зону как часть потока сырьевых материалов.

Положительные эффекты, которые обнаружил заявитель настоящего изобретения, включают:

1) в способе настоящего изобретения используют катализатор, содержащий по меньшей мере одно из содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, кислотного молекулярного сита и необязательно графитового порошка и диспергирующего средства, для прямой конверсии синтез-газа в ароматические соединения, в частности ВТХ;

2) катализатор, используемый в способе настоящего изобретения, имеет стабильные рабочие характеристики и длительный срок службы, и рабочие характеристики катализатора не снижаются значительно после повторной регенерации;

3) по сравнению со способом, известным в уровне техники для получения ароматических соедине-

ний из синтез-газа посредством метанола и/или диметилового эфира, способ настоящего изобретения снижает энергопотребление;

4) как выход, так и селективность к ароматическому продукту, полученному способом настоящего изобретения, высоки;

5) по сравнению с обычными материалами на основе сложных оксидов металлов содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, используемый в способе настоящего изобретения, имеет большую удельную площадь поверхности, высокую каталитическую активность, относительно низкое содержание относительно дорогих компонентов на основе активного оксида металла, меньше выбросов ионов тяжелых металлов в процессе получения и более простое формирование в промышленный катализатор.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 представляет принципиальную схему процесса циркуляции C_{1-4} газофазного углеводорода в примерах 19-24 настоящей заявки.

Фиг. 2 представляет дифракционную рентгенограмму материала А в примере 1 настоящей заявки.

Фиг. 3 представляет дифракционную рентгенограмму материала REF-1 в примере 1 настоящей заявки.

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 примерах настоящего изобретения приобретаются по коммерческим каналам.

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 конверсию и селективность рассчитывают на основе числа моль углерода.

Для случая конверсии за один цикл прохода синтез-газа и без рециркуляции материала:

коэффициент конверсии монооксида углерода = $\frac{(\text{число моль монооксида углерода в сырье}) - (\text{число моль монооксида углерода на выходе})}{(\text{число моль монооксида углерода в сырье})} \times 100\%$;

селективность к ароматическим соединениям = $\frac{(\text{число моль ароматических соединений на выходе})}{(\text{число моль всех углеводородных продуктов на выходе})} \times 100\%$.

Для возврата C_{1-4} газофазных углеводородных продуктов в реакционную зону (см. фиг. 1):

селективность к ароматическим соединениям = $\frac{\text{число моль ароматических соединений в компоненте III}}{(\text{сумма числа моль всех углеводородов в компоненте I и компоненте II})} \times 100\%$.

Возврат C_{1-4} газофазных углеводородных продуктов в реакционную зону имеет небольшое влияние на коэффициент конверсии CO.

Содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла.

Пример 1.

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,05 моль/л Zn^{2+} и 1,0 моль/л Al^{3+} , 0,5 моль/л раствор аммиака медленно добавляли в него. Температуру реакции совместного осаждения регулировали на уровне 70°C, и pH составлял 7,2 для совместного осаждения ионов металлов, и состаривали при этой температуре в течение 4 ч, фильтровали, промывали и сушили, и прокачивали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия высокодиспергированного материала на основе оксида цинка, который обозначали как А. Массовая доля цинка в А составляла 8,3%, а дифракционная рентгенограмма показана на фиг. 2.

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+} , 1,0 моль/л раствора карбоната аммония медленно добавляли в него. Температуру реакции совместного осаждения регулировали на уровне 70°C, и pH составлял 7,5 для совместного осаждения ионов металлов, и состаривали при этой температуре в течение 4 ч, фильтровали, промывали и сушили, и прокачивали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия высокодиспергированного материала на основе оксида цинка-хрома, который обозначали как В. Массовая доля цинка в В составляла 3,1%, а массовая доля хрома в В составляла 2,5%.

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+} , 1,2 моль/л раствора карбоната натрия медленно добавляли в него. Температуру реакции совместного осаждения регулировали на уровне 70°C, и pH составлял 7,3 для совместного осаждения ионов металлов, и состаривали при этой температуре в течение 4 ч, фильтровали, промывали и сушили, и прокачивали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия высокодиспергированного материала на основе оксида цинка-циркония, который обозначали как С. Массовая доля цинка в С составляла 1,5%, а массовая доля циркония в С составляла 2,1%.

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+} , 1,5 моль/л раствора карбоната калия медленно добавляли в него. Температуру реакции совместного осаждения регулировали на уровне 70°C, и pH составлял 7,9 для совместного осаждения ионов металлов, и состаривали при этой температуре в течение 4 ч, фильтровали, промывали и сушили, и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из оксида алюминия высокодиспергированного материала на основе оксида цинка-меди, который обозначали как D. Массовая доля цинка в D составляла 1,5%, а массовая доля меди в D составляла 3,1%.

Пример 5.

Готовили 100 мл смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,2 моль/л Zn^{2+} и 0,2 моль/л Cr^{3+} . Готовили 100 мл 1,0 моль/л водного раствора мочевины. Вышеуказанные два раствора добавляли по каплям в 1 моль тетраэтилортосиликата, проводили реакцию при комнатной температуре в течение 24 ч, получали гель, сушили при 100°C и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из диоксида кремния высокодиспергированного материала на основе оксида цинка-хрома, который обозначали как E. Массовая доля цинка в E составляла 1,8%, а массовая доля хрома в E составляла 1,5%.

Пример 6.

Готовили 100 мл смешанного водного раствора нитратов, содержащего 0,2 моль/л Zn^{2+} и 0,2 моль/л Zr^{4+} . Готовили 100 мл 1,0 моль/л водного раствора мочевины. Вышеуказанные два раствора добавляли по каплям в 1 моль тетраэтилортосиликата, проводили реакцию при комнатной температуре в течение 24 ч, получали гель, сушили при 100°C и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением содержащегося на инертном носителе из диоксида кремния высокодиспергированного материала на основе оксида цинка-циркония, который обозначали как F. Массовая доля цинка в F составляла 1,8%, а массовая доля циркония в F составляла 2,5%.

Сравнительный пример 1.

Готовили 1 л смешанного водного раствора нитратов, содержащего 1,0 моль/л Zn^{2+} , 0,50 моль/л Cr^{3+} и 0,20 моль/л Al^{3+} , 1,0 моль/л раствора карбоната аммония медленно добавляли в него. Температуру реакции совместного осаждения регулировали на уровне 70°C, и pH составлял 7,5 для совместного осаждения ионов металлов, и состаривали при этой температуре в течение 4 ч, фильтровали, промывали и сушили, и прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением сложного оксида цинка-хрома, который обозначали как REF-1. Дифракционная рентгенограмма REF-1 показана на фиг. 3.

Получение модифицированного кислотного молекулярного сита.

Пример 7.

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al=25 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем погружали в водный раствор $(NH_4)_2HPO_4$ при комнатной температуре на 24 ч в равном объеме. После сушки его прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовой долей P 4%, которое обозначали как G.

Пример 8.

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al=200 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем погружали в водный раствор H_3BO_3 при комнатной температуре на 24 ч в равном объеме. После сушки его прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовой долей B 8%, которое обозначали как H.

Пример 9.

ZSM-5 натриевого типа (Aoke Co., Ltd.) с Si/Al=40 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем погружали в водный раствор H_3BO_3 при комнатной температуре на 24 ч в равном объеме. После сушки его прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовой долей B 8%, которое обозначали как I.

Пример 10.

ZSM-5 натриевого типа (Aoke Co., Ltd.) с Si/Al=3 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, раствор тетраэтилортосиликата в циклогексане использовали для реакции при 50°C в течение 4 ч. После выпаривания его прокаливали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовой долей Si 8% (исключая исходный Si в молекулярном сите), которое обозначали как J.

Пример 11.

ZSM-5 натриевого типа (Fuxu Co., Ltd.) с Si/Al=80 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммо-

нийного типа, прокачивали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, использовали азот, переносящий 5 об.% тетраметилсилана, обрабатывали при 200°C в течение 3 ч, прокачивали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовой долей Si 2% (исключая исходный Si в молекулярном сите), которое обозначали как K.

Пример 12.

ZSM-5 натриевого типа (полученное на фабрике катализаторов Нанькайского университета) с Si/Al=60 (атомное отношение) обменивали с 0,8 моль/л водным раствором нитрата аммония три раза при 80°C с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа, прокачивали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, затем погружали в смешанный водный раствор нитрата магния и нитрата церия при комнатной температуре в течение 24 ч в равном объеме. После сушки его прокачивали при 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха с получением кислотного молекулярного сита ZSM-5 с массовыми долями Mg и Ce 4% и 1%, соответственно, которое обозначали как L.

Получение смешанного катализатора.

Пример 13.

Содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал A на основе оксида металла в примере 1 и кислотное молекулярное сито G в примере 7 равномерно перемешивали с массовой долей содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала A на основе оксида металла 75% и измельчали в порошок менее 0,05 мм, а затем прессовали и просеивали с получением катализатора в виде частиц 1-2 мм, который обозначали как M. Схема получения подытожена в табл. 1.

Примеры 14-18.

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

Сравнительный пример 2.

Сложный оксид металлов REF-1 в сравнительном примере 1 и кислотное молекулярное сито G в примере 7 равномерно перемешивали с массовой долей содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала A на основе оксида металла 75% и измельчали в порошок менее 0,05 мм, а затем прессовали и просеивали с получением катализатора в виде частиц 1-2 мм, который обозначали как REF-2.

Таблица 1. Схема получения смешанного катализатора

Пример	№ катализатора	№ содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла	№ смешанного кислотного молекулярного сита	Массовая доля содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла
13	M	A	G	75%
14	N	B	H	10%
15	O	C	I	90%
16	P	D	J	50%
17	Q	E	K	80%
18	R	F	L	65%

Испытания для определения рабочих характеристик катализатора.

Пример 19.

500 г катализатора M помещали в реакционную пробирку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 28 мм, активировали при помощи 1000 мл/мин водорода при 300°C в течение 4 ч и проводили реакцию при следующих условиях: температура реакции (T)=400°C, давление реакции (P)=4,0 МПа, объемная скорость газа (GHSV) при стандартных условиях=6000 ч⁻¹ и объемная доля V(H₂)% водорода в синтез-газе (смешанный газ из CO и H₂)=40%. После стабилизации реакции продукт анализировали газовой хроматографией с получением коэффициента конверсии монооксида углерода и селективности к ароматическим соединениям, когда C₁₋₄ газофазные углеводороды не рециркулировали. Результаты реакции представлены в табл. 2. Затем при таких же условиях реакции C₁₋₄ газофазные углеводороды возвращали в реакционную зону (как показано на фиг. 1). После стабилизации реакции, когда C₁₋₄ газофазные углеводороды рециркулировали, получали селективность к ароматическим соединениям. Результаты реакции также представлены в табл. 2.

Примеры 20-24.

Условия реакции и результаты реакции показаны в табл. 1. Другие операции были такими же, как в примере 19.

Сравнительный пример 3.

500 г катализатора REF-2 помещали в реакционную пробирку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 28 мм, активировали при помощи 1000 мл/мин водорода при 300°C в течение 4 ч и проводили реакцию при следующих условиях: температура реакции (T)=400°C, давление реакции (P)=4,0 МПа, объемная скорость газа (GHSV) при стандартных условиях=6000 ч⁻¹ и объемная доля V(H₂)% водорода в синтез-газе (смешанный газ из CO и H₂)=40%. После стабилизации реакции продукт анализировали газовой хроматографией с получением коэффициента конверсии монооксида углерода и селективности к ароматическим соединениям, когда C₁₋₄ газофазные углеводороды не рециркулировали. Результаты ре-

акции представлены в табл. 2. Затем при таких же условиях реакции C_{1-4} газофазные углеводороды возвращали в реакционную зону (как показано на фиг. 1). После стабилизации реакции, когда C_{1-4} газофазные углеводороды рециркулировали, получали селективность к ароматическим соединениям. Результаты реакции также представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты каталитической реакции в примерах 19-24 и сравнительном примере 3

Примеры / сравнительный пример	Катализатор	Условие реакции	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Селективность к ароматическим соединениям, когда C_{1-4} газофазные углеводороды не рециркулировали (%)	Селективность к ароматическим соединениям, когда C_{1-4} газофазные углеводороды рециркулировали (%)
Пример 19	M	T = 400°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 40%	20,3	56,0	97,1
Пример 20	N	T = 370°C; P = 0,0 МПа; GHSV = 20000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 90%	58,0	32,7	95,2
Пример 21	O	T = 300°C; P = 0,5 МПа; GHSV = 1000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 10%	17,3	68,7	94,8
Пример 22	P	T = 450°C; P = 3,0 МПа; GHSV = 8000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 65%	38,9	59,1	97,7
Пример 23	Q	T = 390°C; P = 5,0 МПа; GHSV = 7000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 30%	29,1	65,4	98,1
Пример 24	R	T = 340°C; P = 7,0 МПа; GHSV = 12000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 75%	28,0	47,1	96,3
Пример 3	REF-2	T = 400°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; V(H ₂)% = 40%	12,3	10,5	28,3

Испытания для определения рабочих характеристик регенерации катализатора.

Пример 25.

Деактивированный катализатор в примере 19 обрабатывали смесью 2 об.% кислорода и 98 об.% азота при 550°C в течение 10 ч для регенерации катализатора за один цикл и реакцию проводили при условиях примера 19. Его регенерировали пять циклов таким же образом, и данные каталитической активности через 500 ч каждого цикла реакции выбирали для сравнения. Результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3. Результаты каталитической реакции в примере 25

Номер цикла регенерации	Коэффициент конверсии монооксида углерода (%)	Селективность к ароматическим соединениям, когда C_{1-4} газофазные углеводороды не рециркулировали (%)	Селективность к ароматическим соединениям, когда C_{1-4} газофазные углеводороды рециркулировали (%)	Длительность каждого цикла (ч)
1	20,3	54,3	96,1	3500
2	21,0	53,9	95,3	3700
3	21,5	55,6	96,7	3400
4	21,1	55,0	96,0	3500
5	20,7	52,3	94,5	3600

Выше представлены только несколько примеров настоящей заявки, и они не предназначены для ограничения настоящей заявки никоим образом. Хотя настоящая заявка раскрыта выше при помощи предпочтительного варианта осуществления, он не предназначен для ограничения настоящей заявки. Любой специалист в данной области может понять, что другие изменения и модификации при помощи вышеуказанного технического содержания без отклонения от объема технического решения настоящей заявки эквивалентны эквивалентным вариантам осуществления и относятся к объему технического решения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения ароматических соединений из синтез-газа, предусматривающий:

а) контакт потока сырьевого материала, содержащего синтез-газ, с катализатором в реакционной зоне при условиях реакции, достаточных для конверсии, по меньшей мере, части сырьевого материала с получением выходящего потока реакции;

б) разделение выходящего потока реакции с получением, по меньшей мере, рециркулируемого потока, содержащего газофазные углеводороды с 1-4 атомами углерода и непрореагировавший синтез-газ, и жидкого потока, содержащего углеводороды с 5 или более атомами углерода; причем газофазный углеводород с 1 атомом углерода представляет собой метан; газофазный углеводород с 2 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из этана и этилена; газофазный углеводород с 3 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из пропана, циклопропана и пропилена; и газофазный углеводород с 4 атомами углерода представляет собой по меньшей мере один, выбранный из н-бутана, изобутана, циклобутана, 1-бутена, 2-бутена, изобутена и бутадиена;

в) возврат рециркулируемого потока в реакционную зону; и

д) выделение ароматических продуктов из жидкого потока,

причем катализатор содержит содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла, кислотное молекулярное сито, причем содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла имеет высокую степень диспергирования оксида металла, небольшую массовую долю оксида металла, составляющую менее или равную 10% и небольшой средний размер частиц оксида металла, составляющий менее 100 нм, и имеет большую удельную площадь поверхности, составляющую более 400 м²/г, инертный носитель представляет собой по меньшей мере одно из диоксида кремния и оксида алюминия; оксид металла представляет собой оксид по меньшей мере одного из цинка, хрома, циркония, меди, марганца, платины и палладия; и кислотное молекулярное сито выбрано из модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-5, модифицированного кислотного молекулярного сита ZSM-11 и их смесей.

2. Способ по п.1, который имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:

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 от 300 до 450°C, давление реакции в диапазоне от 0,5 до 10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 9:1 и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹;

ароматические соединения представляют собой по меньшей мере одно, выбранное из моноциклических ароматических соединений с 6-11 атомами углерода;

содержание оксида металла в содержащемся на инертном носителе высокодиспергированном материале на основе оксида металла в пересчете на металл составляет 5 мас.% или менее в пересчете на массу содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла;

размер частиц оксида металла в содержащемся на инертном носителе высокодиспергированном материале на основе оксида металла 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 катализатора является сферической, в форме бруска, цилиндрической, полуцилиндрической, призматической, в форме клевера, кольцеобразной, в форме гранулы, частицами правильной или неправильной формы или пластинчатой формой.

3. Способ по п.1, в котором катализатор содержит в диапазоне от 10 до 90 мас.% содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, в диапазоне от 10 до 90 мас.% кислотного молекулярного сита, в диапазоне от 0 до 10 мас.% графитового порошка и в диапазоне от 0 до 40 мас.% диспергирующего средства, причем общее содержание содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла и кислотного молекулярного сита находится в диапазоне от 60 до 100 мас.%, а массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора.

4. Способ по п.1, в котором катализатор содержит в диапазоне от 20 до 80 мас.% содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, в диапазоне от 20 до 80 мас.% кислотного молекулярного сита, в диапазоне от 0 до 5 мас.% графитового порошка и в диапазоне от 0 до 30 мас.% диспергирующего средства, массовый процент рассчитан на основе общей массы катализатора.

5. Способ по п.1, в котором средний размер частиц содержащегося на инертном носителе высоко-

диспергированного материала на основе оксида металла составляет 5 мм или менее, и средний размер частиц кислотного молекулярного сита составляет 5 мм или менее; предпочтительно средний размер частиц содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла составляет 0,05 мм или менее, и средний размер частиц кислотного молекулярного сита составляет 0,05 мм или менее.

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

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

(2) обеспечения модифицированного кислотного молекулярного сита;

(3) смешивания по меньшей мере одного из содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла, полученного на стадии (1), модифицированного кислотного молекулярного сита, полученного на стадии (2), и необязательно графитового порошка и диспергирующего средства, и формования полученной смеси.

7. Способ по п.6, в котором способ получения катализатора имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:

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

модифицированные кислотные молекулы выбирают из молекулярного сита ZSM-5 и молекулярного сита ZSM-11, модифицированных фосфором, бором, кремнием, щелочноземельным металлом и/или редкоземельным металлом;

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

8. Способ по п.6, в котором на стадии (1) способа получения катализатора содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла обеспечивается способом, предусматривающим стадии, на которых: соль каталитически активного металла и соль алюминия составляют в водный раствор смешанных солей металлов; водный раствор смешанных солей металлов приводят в контакт с водным раствором осаждающего средства для совместного осаждения ионов металлов в водном растворе смешанных солей металлов; состаривают и осадок промывают, сушат и прокаливают с получением содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла.

9. Способ по п.8, который имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:

соль каталитически активного металла и соль алюминия выбирают из гидрохлорида, сульфата и нитрата;

осаждающее средство выбирают 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 в диапазоне от 0 до 90°C;

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

время состаривания составляет не менее 1 ч;

прокаливание проводят в диапазоне от 300 до 700°C.

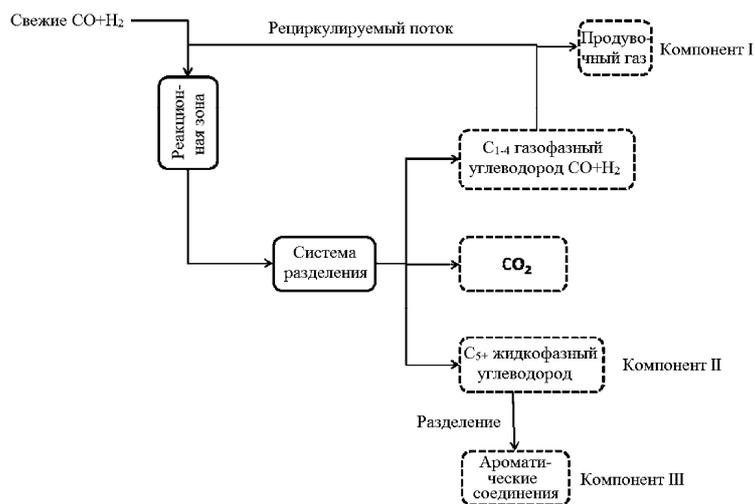
10. Способ по п.6, в котором на стадии (1) способа получения катализатора содержащийся на инертном носителе высокодиспергированный материал на основе оксида металла обеспечивают способом, предусматривающим стадии, на которых: водный раствор соли каталитически активного металла и водный раствор осаждающего средства добавляют в соединение с силоксигруппой, позволяют произойти совместному осаждению и золь-гелевой реакции, а затем полученный гель промывают, сушат и затем прокаливают с получением содержащегося на инертном носителе высокодиспергированного материала на основе оксида металла.

11. Способ по п.10, который имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:

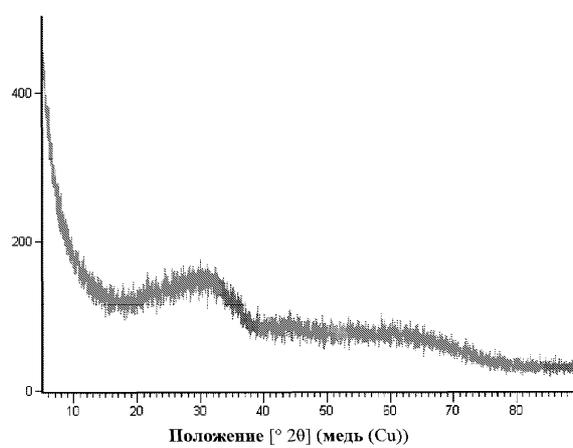
осаждающее средство выбирают из карбоната аммония, аммиачной воды, бикарбоната аммония, дигидрокарбоната аммония, мочевины и их смесей;

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

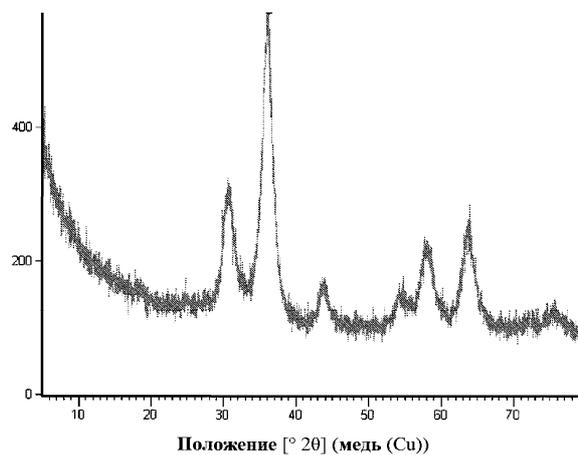
12. Способ по п.1, в котором условия реакции включают: температуру реакции в диапазоне от 320 до 400°C, давление реакции в диапазоне от 5,0 до 10,0 МПа, мольное отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 1:1 и среднечасовую объемную скорость подачи синтез-газа в стандартном состоянии в диапазоне от 1000 до 5000 ч⁻¹.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

