



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009110456/04, 13.08.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.08.2006 US 60/840,171

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2010 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 27.09.2012 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5026937 A, 25.06.1991. EP 1515075 A2, 16.03.2005. EP 0546470 A1, 16.06.1993. US 2004180975 A1, 16.09.2004. US 2004147794 A1, 29.07.2004. WO 2004092060 A1, 28.10.2004. MARTINZ H-P; ET AL «CARBURIZATION OF HIGH TEMPERATURE PM-MATERIALS», MATERIALS AND CORROSION - WERKSTOFFE UND KORROSION, 19980101 WILEY VCH., WEINHEIM, VOL:49, (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 25.03.2009

(86) Заявка РСТ:
US 2007/017918 (13.08.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/027181 (06.03.2008)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр.1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ",
пат.пов. И.А. Веселицкой

(72) Автор(ы):

САНГАР Нирадж (US),
ИАЧЧИНО Ларри Л. (US),
ДЖОУНС Джеффри П. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
ИНК. (US)**(54) ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МЕТАНА**

(57) Реферат:

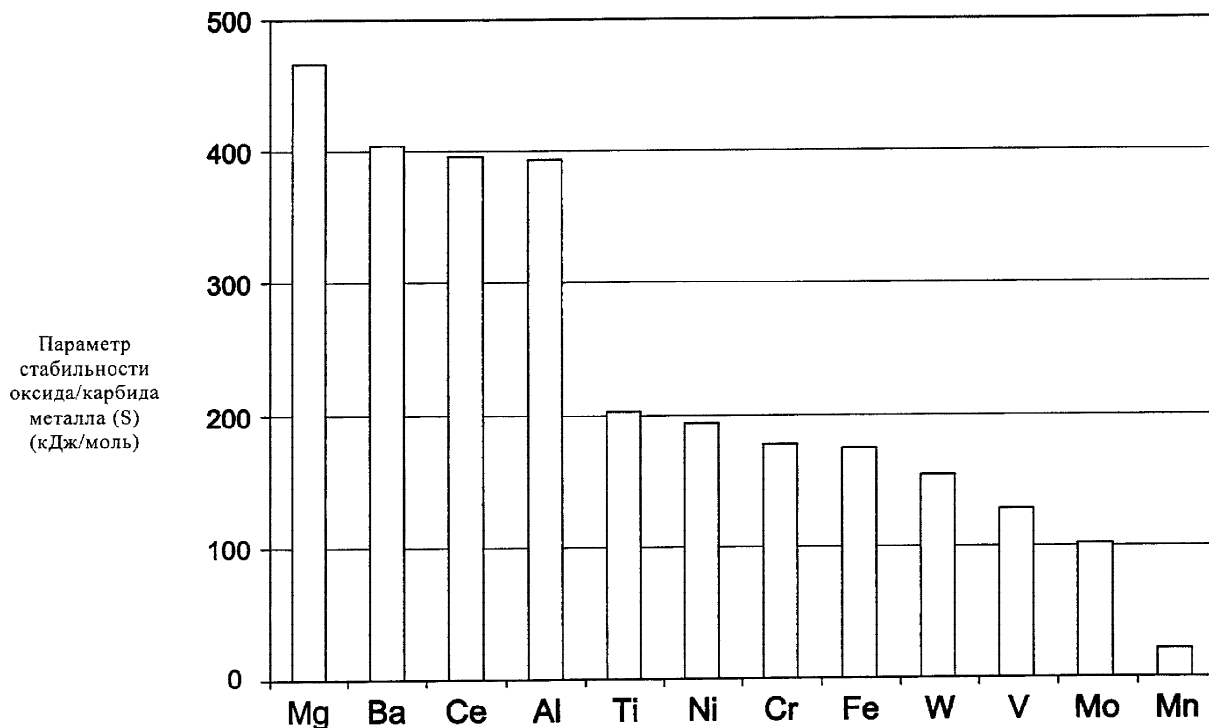
Изобретение относится к способу превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды. Способ включает контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в

реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый

исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м² при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.%

H₂ при 900°C в течение 168 ч. Причем упомянутая по меньшей мере одна поверхность дополнительно характеризуется как имеющая поверхностный оксидный слой, который получен либо во время реакции

дегидроциклизации, когда метановый исходный материал содержит воду, монооксид углерода и/или диоксид углерода; или получен предварительным окислением поверхности путем воздействия на поверхность водосодержащей атмосферы, предпочтительно 5% воды в водороде, при температуре от 700 до 1100°C в течение времени от 6 до 48 ч. Использование настоящего изобретения позволяет снизить проблему закоксовывания реакторных поверхностей. 23 з.п. ф-лы, 1 табл., 6 пр., 6 ил.



ФИГ. 1

(56) (продолжение):

PAGE(S):246-251. KEMPEN A T W; WORTEL VAN J C «THE INFLUENCE OF METAL DUSTING ON GAS REACTIONS», MATERIALS AND CORROSION - WERKSTOFFE UND KORROSION, 20040101 WILEY VCH., WEINHEIM, VOL:55, NR:4, PAGE(S):249-258. SU 1817761 A3, 13.03.1990.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 2/76 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009110456/04, 13.08.2007**

(24) Effective date for property rights:
13.08.2007

Priority:

(30) Convention priority:
25.08.2006 US 60/840,171

(43) Application published: **27.09.2010 Bull. 27**

(45) Date of publication: **27.09.2012 Bull. 27**

(85) Commencement of national phase: **25.03.2009**

(86) PCT application:
US 2007/017918 (13.08.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/027181 (06.03.2008)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str.1,
seksija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A. Veselitskoj**

(72) Inventor(s):

**SANGAR Niradzh (US),
IChChINO Larri L. (US),
DZhOUNS Dzheffri P. (US)**

(73) Proprietor(s):

**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK.
(US)**

(54) PRODUCTION OF AROMATIC COMPOUNDS FROM METHANE

(57) Abstract:

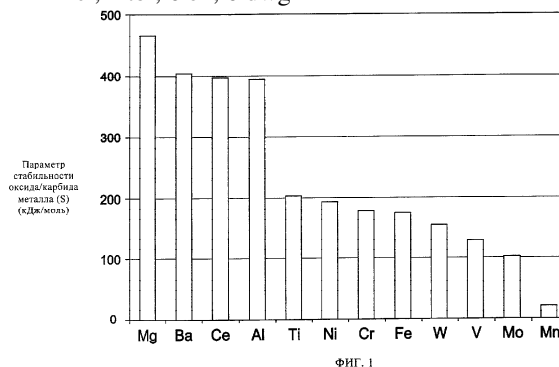
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves bringing starting material containing methane into contact with a dehydrocyclisation catalyst in a reaction zone in conditions which are sufficient for converting said methane into aromatic hydrocarbons, wherein said reaction zone lies inside a reactor and wherein the reactor or an internal element of the reactor has at least one surface exposed to chemical action of said starting material and which is made from refractory material, which is characterised by carbon pickup (mass of absorbed carbon per unit area of the exposed metal surface) less than 25 g/m² when exposed to a mixture of 50 vol. % methane and 50 vol. % H₂ at 900°C for 168 hours. Said at least one surface is further characterised as having a surface oxide layer which is obtained either during the dehydrocyclisation reaction, when the methane

starting material contains water, carbon monoxide and/or carbon dioxide, or is obtained via preliminary oxidation of the surface by exposure to a water-containing atmosphere, preferably 5% water in hydrogen, at temperature 700 -1100°C for 6-48 hours.

EFFECT: use of the present invention alleviate the problem of coking of reactor surfaces.

24 cl, 1 tbl, 6 ex, 6 dwg



ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения ароматических углеводородов из метана, в частности из природного газа.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения наиболее часто получают по разнообразным методам из исходных материалов на
10 основе сырой нефти, включая каталитический реформинг и каталитический крекинг. Однако по мере того как мировые поставки исходных материалов на основе сырой нефти уменьшаются, возрастает потребность найти альтернативные источники ароматических углеводородов.

15 Одним возможным альтернативным источником ароматических углеводородов служит метан, который является основным компонентом природного газа и биогаза. Из-за проблем, связанных с транспортировкой больших объемов природного газа, большую часть природного газа, добываемого вместе с нефтью, в особенности в отдаленных местах, сжигают в факеле. Следовательно, особенно привлекательным
20 методом повышения сортности природного газа является превращение алканов, содержащихся в природном газе, непосредственно в более высокомолекулярные углеводороды, такие как ароматические соединения, при условии, что могут быть преодолены сопутствующие этому технические трудности.

25 Значительная часть способов, предложенных в настоящее время для превращения метана в жидкие углеводороды, включает вначале превращение метана в синтез-газ, смесь H_2 и CO . Однако получение синтез-газа связано с большими капитальными затратами и является энергоемким, вследствие чего предпочтительны пути, которые не требуют генерирования синтез-газа.

30 Предложен ряд альтернативных способов прямого превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды. Один такой способ включает каталитическое окислительное сочетание метана до олефинов с последующим каталитическим превращением этих олефинов в жидкие углеводороды, включающие ароматические углеводороды. Так, например, в US №5336825 описан двухстадийный способ
35 окислительного превращения метана в углеводороды с пределами кипения бензиновой фракции, включающие ароматические углеводороды. На первой стадии в присутствии свободного кислорода с использованием промотированного редкоземельным металлом катализатора из оксида щелочноземельного металла при
40 температуре в пределах от 500 до 1000°C метан превращают в этилен и небольшие количества C_3 - и C_4 олефинов. Затем этилен и более высокомолекулярные олефины, образовавшиеся на первой стадии, над кислотным твердым катализатором, включающим пентасиловый цеолит с высоким содержанием диоксида кремния, превращают в жидкие углеводороды с пределами кипения бензиновой фракции.

45 Однако эти способы окислительного сочетания страдают проблемами, заключающимися в том, что они включают высокоэкзотермические и потенциально опасные реакции сжигания метана, и в том, что при их осуществлении образуются большие количества воздействующих на окружающую среду оксидов углерода.

50 Потенциально привлекательный путь повышения сортности метана непосредственно до более высокомолекулярных углеводородов, в особенности до этилена, бензола и нафталина, заключается в дегидроароматизации или восстановительном сочетании. Этот метод, как правило, включает контактирование

метана с катализатором, включающим такой металл, как рений, вольфрам и молибден, нанесенный на цеолит, такой как ZSM-5, при высокой температуре, в частности от 600 до 1000°C. Часто каталитически активные материалы в виде металлов находятся в форме элемента с нулевой валентностью, карбида или оксикарбида.

Например, в US №4727206 описан способ получения жидкостей, богатых ароматическими углеводородами, введением метана при температуре в пределах от 600 до 800°C в отсутствие кислорода в контакт с каталитической композицией, включающей алюмосиликат, обладающий молярным отношением диоксида кремния к оксиду алюминия по меньшей мере 5:1, причем упомянутый алюмосиликат вводят с (I) галлием или его соединением и (II) металлом группы VIIВ Периодической таблицы элементов или его соединением.

Кроме того, в US №5026937 описан способ ароматизации метана, который включает стадии подачи потока исходных материалов, который включает больше 0,5 мол.% водорода и 50 мол.% метана, в реакционную зону, содержащую по меньшей мере один слой твердого катализатора, включающего ZSM-5, галлий и фосфорсодержащий оксид алюминия, в условиях превращения, которые включают температуру от 550 до 750°C, абсолютное давление ниже 10 атм (1000 кПа) и среднечасовую скорость подачи газа от 400 до 7500 ч⁻¹.

Более того в US №№6239057 и 6426442 описан способ получения углеводородов с более высоким числом углеродных атомов, например бензола, из углеводородов с низким числом углеродных атомов, таких как метан, введением этого последнего в контакт с катализатором, включающим пористый носитель, такой как ZSM-5, который содержит диспергированный на нем рений и промоторный металл, такой как железо, кобальт, ванадий, марганец, молибден, вольфрам или их смесь. После пропитки носителя рением и промоторным металлом катализатор активируют обработкой водородом и/или метаном при температуре от примерно 100 до примерно 800°C в течение времени от примерно 0,5 до примерно 100 ч. Добавление CO или CO₂ в метановый исходный материал повышает выход бензола и стабильность катализатора.

Однако успешное применение восстановительного сочетания с получением ароматических соединений в промышленном масштабе требует решения ряда серьезных технически сложных задач. Так, например, такой процесс является высокоэнтальпийным, вследствие чего протекание реакции требует подвода больших количеств тепла. Более того для гарантии сносных скоростей превращения метана процесс следует проводить при очень высоких температурах, как правило от 800 до 1000°C. Это, в свою очередь, приводит к возникновению существенных металлургических проблем при изготовлении поверхностей реактора, которые должны выдерживать воздействие самых высоких технологических температур и технологических газов.

Так, например, при воздействии углеводородов при высокой температуре многие металлы и металлические сплавы проявляют тенденцию к образованию внутренних карбидов, которые могут вызвать ухудшение их механических свойств в результате изменений местного состава металлической матрицы. Кроме того, закоксуывание может привести к образованию метастабильных поверхностных карбидов, которые разлагаются при последующем отложении кокса и вызывают явление образования металлической пыли, когда поверхность металла разрушается до порошкообразного углерода и металлических частиц. Потеря металла приводит к образованию оспин или

полостей в поверхности подвергшейся влиянию металлической детали и быстрому истончению стенок этой детали. Более того выделяющиеся металлические частицы могут выполнять функции катализаторов превращения углеводородного сырья в нежелательный кокс.

5 Обычные методы уменьшения закоксовывания в высокотемпературных деталях реактора включают сохранение защитного оксидного слоя, такого как хромоксидный, на поверхностях деталей гарантированием достаточного парциального давления кислорода в реакторе, как правило добавлением воды, и введением серы в реактор для
10 того, чтобы уменьшить тенденцию к реакциям металла/углеводорода. Однако при восстановительном сочетании метана до более высокомолекулярных углеводородов эти технические приемы как правило недоступны или могут иметь нежелательные последствия. Добавление в реактор воды или другого источника кислорода
15 сопровождалось бы тенденцией к превращению метанового исходного материала в нежелательные оксиды углерода, в то время как сера проявляет тенденцию к отравлению катализаторов, обычно применяемых для содействия реакциям восстановительного сочетания и/или последующим стадиям превращения.

Например, материалы обычной металлургии, применяемой для обеспечения
20 крекинга с водяным паром (например, сплав Incoloy[®] 803), в условиях восстановительного сочетания метана подвергаются, как было установлено, быстрому закоксовыванию. Сплав 803 характеризуется поглощением углерода (граммов абсорбированного углерода на м² подвергаемой воздействию площади
25 поверхности) свыше 80 г/м² после 168 ч воздействия при 900°С смеси CH₄-H₂ 50:50 об.%, что указывает на быстрое образование внутренних карбидов. Хотя температура восстановительного сочетания метана сопоставима с условиями крекинга с водяным паром, парциальное давление кислорода значительно ниже (обуславливающее тем самым нестабильность оксида хрома), что приводит к быстрому закоксовыванию
30 сплава, не защищенного от крекинга с водяным паром.

В дополнение к закоксовыванию сплавов сплошного изделия с образованием внутренних карбидов, поверхностная реакция углеводородов с металлическими
35 поверхностями и/или реакция углеводородов с металлической мелочью, выделившейся с поверхности сплава вследствие пыления металла, может привести к значительному закоксовыванию при воздействии на металлические поверхности технологических условий восстановительного сочетания. Обычные сплавы и чистые металлы (такие как никель, кобальт и железо) демонстрируют значительное коксообразование на
40 металлических поверхностях после воздействия в смеси CH₄-H₂ 50:50 об.% при 900°С.

В статье Baker и др., озаглавленной "Alloy Solutions to Metal Dusting Problems in the Petrochemical Industry", Special Metals Corporation, Хантингтон, Западная Виргиния, обсуждается влияние состава металлического сплава на стойкость к пылению металла, испытывающего воздействие во время реформинга с водяным паром метана с
45 получением синтез-газа. В статье содержится вывод о том, что сплавы на никелевой основе, которые содержат в высоких концентрациях образующие окалину и образующие карбиды элементы, обладают особой стойкостью к коррозии, вызываемой синтез-газом при температурах от 400 до 800°С.

В соответствии с настоящим изобретением было установлено, что проблема
50 закоксовывания реакторных поверхностей в реакциях восстановительного сочетания может быть уменьшена изготовлением этих поверхностей из огнеупорного сплава, содержащего по меньшей мере 2 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния, церия, и/или из огнеупорного металла или сплава, способного к образованию

стабильного непрерывного карбидного слоя в условиях восстановительного сочетания. Кроме того, установлено, что благодаря снабжению таких поверхностей огнеупорными износостойкими покрытиями, которые сами необязательно должны обладать стойкостью к внедрению углерода, эти поверхности можно использовать в реакторных внутрикорпусных устройствах, таких как газораспределители, золотниковые клапаны и циклоны, на которые воздействуют высокоскоростной газ, движущиеся частицы катализаторов и другие высокоэрозионные окружающие условия.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте объектом настоящего изобретения является способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м^2 , предпочтительно 15 г/м^2 , а наиболее предпочтительно 10 г/м^2 , при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% H_2 при 900°C в течение 168 ч.

В другом варианте объектом настоящего изобретения является способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного металла или сплава, который включает или способен к образованию и/или сохранению в упомянутых условиях непрерывного слоя из оксида, карбида, оксикарбида или их смеси, стойкого в упомянутых условиях.

В одном варианте упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из огнеупорного сплава, содержащего по меньшей мере 0,5 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния, иттрия, кремния и церия.

В другом варианте упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из огнеупорного металла из групп 4, 5 и 6 Периодической таблицы элементов или их сплава, преимущественно из молибдена, вольфрама, хрома и/или ниобия.

В подходящем варианте по меньшей мере одна поверхность подвергается химическому воздействию исходного материала через огнеупорное износостойкое покрытие, как правило включающее по меньшей мере один из керамики, фосфида, нитрида, карбида и оксида.

Тем не менее в еще одном варианте объектом настоящего изобретения является способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, который включает контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения метана в ароматические углеводороды, где упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и где

реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, которая подвергается химическому воздействию упомянутого исходного материала и которую изготавливают из огнеупорного сплава, содержащего по меньшей мере 0,5 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния, иттрия, кремния и церия.

В одном варианте упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на железной основе. В подходящем варианте упомянутый сплав на железной основе включает, в дополнение к железу, хром, в частности в пределах от 15 до 49 мас.% хрома, и по меньшей мере 2 мас.%, в частности в пределах от примерно 4 до примерно 6 мас.%, алюминия.

В другом варианте упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на никелевой основе. В подходящем варианте упомянутый сплав на никелевой основе включает в дополнение к никелю, хром, в частности в пределах от примерно 15 до примерно 49 мас.% хрома, и по меньшей мере 2 мас.%, в частности в пределах от примерно 3 до примерно 5 мас.%, алюминия.

Тем не менее в еще одном варианте упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из сплава на кобальтовой основе. В подходящем варианте упомянутый сплав на кобальтовой основе включает, в дополнение к кобальту, хром, в частности в пределах от 15 и 49 мас.% хрома, и по меньшей мере 2 мас.%, в частности в пределах от 3 и 5 мас.%, алюминия.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг.1 представлена столбцовая диаграмма, показывающая расчетный параметр стабильности оксида/карбида металла для различных металлов.

На фиг.2 представлен график, иллюстрирующий зависимость температуры от $\log P_{O_2}$ (где P_{O_2} обозначает парциальное давление кислорода) для различных оксидов металлов в присутствии смеси 40% CH_4 , 50% H_2 , 5% C_6H_6 и 5% CO .

На фиг.3 представлен график, иллюстрирующий зависимость температуры от $\log a_C$ (где a_C обозначает углеродную активность) для различных карбидов металлов в присутствии смеси 40% CH_4 , 50% H_2 , 5% C_6H_6 и 5% CO .

На фиг.4 представлена столбцовая диаграмма, показывающая прирост массы в $г/м^2$ для различных металлических сплавов после воздействия эквимольной смеси метана и водорода при $900^\circ C$ в течение 168 ч.

На фиг.5 представлен график, иллюстрирующий зависимость прироста массы в $г/м^2$ от содержания алюминия в мас.% для различных металлических сплавов после воздействия эквимольной смеси метана и водорода при $900^\circ C$ в течение 168 ч.

На фиг.6 представлена столбцовая диаграмма, показывающая прирост массы в $г/м^2$ для различных металлов после воздействия эквимольной смеси метана и водорода при $900^\circ C$ в пределах от 24 до 336 ч.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ

Используемое в настоящем описании каждое из понятий "сплав на железной основе", "сплав на никелевой основе" и "сплав на кобальтовой основе" служит для обозначения сплава, содержащего соответственно больше 50 мас.% железа, никеля и кобальта.

В ссылках в настоящем описании на Периодическую таблицу элементов использована новая схема нумерации для групп Периодической таблицы элементов, которая представлена в Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

Объектом настоящего изобретения является способ получения ароматических углеводородов введением исходного материала, содержащего метан, как правило

совместно с H_2 , CO и/или CO_2 , в контакт с порошкообразным катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения метана в ароматические углеводороды и водород.

5 В соответствии с изобретением реакционная зона содержится внутри реактора и реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и который выполняют из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой
10 воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м^2 , предпочтительно 15 г/м^2 , а наиболее предпочтительно 10 г/м^2 , когда воздействует смесь 50 об.% метана и 50 об.% H_2 при 900°C в течение 168 ч. Как правило упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из огнеупорного металла
15 или сплава, который включает или способен к образованию и/или сохранению в данных условиях непрерывного слоя из оксида, карбида, оксикарбида или их смеси, стойкого в данных условиях.

Для выполнения настоящего изобретения предлагаются определенные огнеупорные материалы, которые устойчивы к закоксовыванию, когда контактируют с исходным
20 материалом, содержащим метан, для получения ароматических углеводородов при высоких температурах. Эти огнеупорные материалы, которые могут находиться непосредственно под воздействием технологических газов и условий, можно использовать в качестве металлических сплавов для сплошного изделия или в качестве
25 плакировки на обычных сплавах, когда стойкость к закоксовыванию обычных сплавов улучшают благодаря высокой стойкости к закоксовыванию их поверхностной плакировки. Примеры реакторных внутренних элементов, которые как правило обеспечивают, по-видимому, предлагаемой устойчивой к закоксовыванию поверхностью, включают газораспределители, решетки,
30 золотниковые клапаны, сетки, структурированные насадки и направляющие насадки.

Когда поверхность металлического сплава при высоких температурах подвергается воздействию углеводородных газов, такая металлическая поверхность способна катализировать превращение углеводородов в кокс, что приводит к значительному
35 накоплению кокса. Настоящее изобретение обладает определенными образующими карбиды металлами (такими как молибден, вольфрам и т.д.), которые в условиях восстановительного сочетания стойки к закоксовыванию поверхности благодаря образованию поверхностного слоя из карбида металла. Эти образующие карбиды металлы можно использовать в металлургии сплошного изделия или в виде
40 поверхностных покрытий, или в виде плакировки на обычных сплавах с достижением улучшенного коксообразования/стойкости к закоксовыванию.

Когда поверхность подвергается воздействию вызывающей эрозию окружающей среды, такой как высокоскоростные газы и/или движение частиц катализаторов, может возникнуть необходимость обеспечить поверхность огнеупорным
45 износостойким покрытием, как правило включающим по меньшей мере одно из керамики, фосфида, нитрида, карбида и оксида. Это объясняется тем, что воздействие на поверхность сплава высокоскоростных газов и/или движущихся каталитических частиц может вызвать эрозию защитного слоя оксида или карбида металла,
50 находящегося на его поверхности, что может привести к повышенной скорости закоксовывания сплошного сплава. Более того поверхностная эрозия способна обеднять преимущественно металлический сплав структурной составляющей его металла, которая образует защитный слой (такой как алюминий), тем самым вызывая

в технологических условиях образование более трудно устранимых дефектов в поверхностном защитном оксидном/карбидном слое. В дополнение к уменьшению поверхностной эрозии, эти износостойкие покрытия могут служить в качестве термоизоляторов, которые в некоторых случаях применения способны понижать
5 поверхностные температуры сплава, когда их используют в сочетании с охлаждающими системами. Поскольку нижняя поверхность обладает стойкостью к закоксовыванию, отсутствует потребность в том, чтобы износостойкое покрытие обладало также стойкостью к проникновению углерода. Примеры реакторных
10 поверхностей, которые целесообразно обеспечивать износостойкими покрытиями, охватывают рабочие поверхности реакторных внутрикорпусных устройств, таких как газораспределители, золотниковые клапаны и циклоны.

Исходный материал

В способе по изобретению можно использовать любой метансодержащий исходный материал, но в общем предлагаемый способ предусмотрен для применения с
15 исходным природным газом. Другие приемлемые метансодержащие исходные материалы включают те, которые получают из таких источников, как угольные пласты, захоронения отходов, ферментация сельскохозяйственных или муниципальных отходов и/или газообразные потоки нефтепереработки.
20

Метансодержащие исходные материалы, такие как природный газ, как правило содержат, в дополнение к метану, диоксид углерода и этан. Этан и другие алифатические углеводороды, которые могут содержаться в исходном материале, на
25 стадии дегидроциклизации могут быть, разумеется, превращены в целевые ароматические продукты. Кроме того, как это обсуждается ниже, диоксид углерода также может быть превращен в полезные ароматические продукты либо непосредственно на стадии дегидроциклизации, либо косвенным путем, посредством превращения в метан и/или этан на стадии снижения содержания водорода.

30 Перед применением метансодержащих потоков в способе по изобретению азот- и/или серосодержащие примеси, которые также как правило находятся в этих потоках, могут быть удалены или их количество может быть уменьшено до низких концентраций. В одном из вариантов исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит меньше 100 мас.ч./млн, например меньше 10 ч./млн, в
35 частности меньше 1 ч./млн, каждого из соединений азота и серы.

В дополнение к метану, с целью содействовать уменьшению коксообразования в исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, можно добавлять по
40 меньшей мере один из водорода, воды, монооксида углерода и диоксида углерода. Эти добавки могут быть введены в виде отдельных совместно подаваемых исходных материалов или могут находиться в метановом потоке, например таком как в случае, когда метановый поток дериватизируют из природного газа, включающего диоксид углерода. Другие источники диоксида углерода могут включать отходящие газы, установки СПГ, водородные установки, аммиачные установки, гликольные установки
45 и фталевангидридные установки.

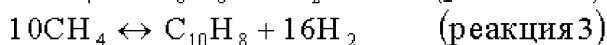
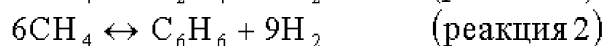
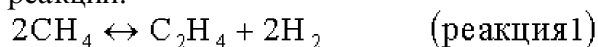
В одном варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит диоксид углерода и включает от 90 до 99,9 мол.%, в частности от 97 до 99 мол.%, метана и от 0,1 до 10 мол.%, в частности от 1 до 3 мол.%, CO_2 . В другом
50 варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит монооксид углерода и включает от 80 до 99,9 мол.%, в частности от 94 до 99 мол.%, метана и от 0,1 до 20 мол.%, в частности от 1 до 6 мол.%, CO . В еще одном варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит водяной пар

и включает от 90 до 99,9 мол.%, в частности от 97 до 99 мол.%, метана и от 0,1 до 10 мол.%, в частности от 1 до 5 мол.%, водяного пара. Однако в еще одном варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит водород и включает от 80 до 99,9 мол.%, в частности от 95 до 99 мол.%, метана и от 0,1 до 20 мол.%, в частности от 1 до 5 мол.%, водорода.

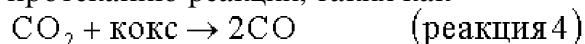
Исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, может также содержать более высокомолекулярные углеводороды, чем метан, включая ароматические углеводороды. Такие более высокомолекулярные углеводороды могут быть возвращены в процесс со стадии снижения содержания водорода, добавлены в виде отдельных совместно подаваемых исходных материалов или могут находиться в метановом потоке, таком как, например, в случае, когда в исходном природном газе содержится этан. Более высокомолекулярные углеводороды, возвращаемые в процесс со стадии снижения содержания водорода, как правило включают моноциклические ароматические соединения и/или парафины и олефины, содержащие преимущественно 6 или меньше, в частности 5 или меньше, например 4 или меньше, как правило 3 или меньше углеродных атомов. Обычно исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит меньше 5 мас.%, в частности меньше 3 мас.%, углеводородов C₃₊.

Дегидроциклизация

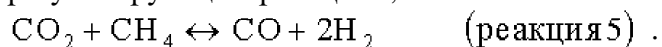
На стадии дегидроциклизации предлагаемого способа метансодержащий исходный материал вводят в контакт с катализатором дегидроциклизации в условиях, обычно в неокислительных условиях, а предпочтительно в восстановительных условиях, эффективных для превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, включая бензол и нафталин. В принципе проводят следующие результирующие реакции:



Моноксид и/или диоксид углерода, который может находиться в исходном материале, повышает активность и стабильность катализатора содействием протеканию реакций, таких как



но негативно влияет на равновесие, позволяя протекать параллельным результирующим реакциям, таким как



Приемлемые для стадии дегидроциклизации условия включают температуру от 400 до 1200°C, в частности от 500 до 1000°C, например от 600 до 1000°C, преимущественно от 800 до 950°C, давление от 1 до 1000 кПа, в частности от 30 до 700 кПа, например от 50 до 200 кПа, и среднечасовую скорость подачи сырья от 0,01 до 1000 ч⁻¹, в частности от 0,1 до 500 ч⁻¹, например от 1 до 20 ч⁻¹. В подходящем варианте стадию дегидроциклизации осуществляют в отсутствии O₂.

В предлагаемом способе можно использовать любой катализатор дегидроциклизации, эффективный для превращения метана в ароматические соединения, хотя обычно катализатор включает металлический компонент, в особенности переходный металл или его соединение, на неорганическом носителе. В подходящем варианте металлический компонент содержится в количестве в пределах от 0,1 до 20%, в частности от 1 до 10 мас.%, в пересчете на массу всего катализатора.

Обычно металл содержится в катализаторе в элементной форме или в форме карбидных материалов.

5 Приемлемые для катализатора металлические компоненты включают кальций, магний, барий, иттрий, лантан, скандий, церий, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам, марганец, рений, железо, рутений, кобальт, родий, иридий, никель, палладий, медь, серебро, золото, цинк, алюминий, галлий, кремний, германий, индий, олово, свинец, висмут и трансурановые металлы. Такие металлические компоненты могут содержаться в элементной форме или в виде 10 соединений металлов, таких как оксиды, карбиды, нитриды и/или фосфиды, и их можно использовать самостоятельно или в сочетании. В качестве одного из металлических компонентов могут быть также использованы платина и осмий, но обычно они не предпочтительны.

15 Неорганический носитель может быть либо аморфным, либо кристаллическим и, в частности, может представлять собой оксид, карбид или нитрид бора, алюминия, кремния, фосфора, титана, скандия, хрома, ванадия, магния, марганца, железа, цинка, галлия, германия, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, индия, олова, бария, лантана, гафния, церия, тантала, вольфрама или других трансурановых элементов. Кроме того, 20 носителем может быть пористый материал, такой как микропористый кристаллический материал и мезопористый материал. Используемое в настоящем описании понятие "микропористый" относится к порам, обладающим диаметром меньше 2 нм, тогда как понятие "мезопористый" относится к порам, обладающим диаметром от 2 до 50 нм.

25 Приемлемые микропористые кристаллические материалы включают силикаты, алюмосиликаты, титаносиликаты, алюмофосфаты, металлофосфаты, кремнеалюмофосфаты и их смеси. Такие микропористые кристаллические материалы включают материалы, обладающие каркасами типов MFI (например, ZSM-5 и 30 силикалит), MEL (например, ZSM-11), MTW (например, ZSM-12), TON (например, ZSM-22), MTT (например, ZSM-23), FER (например, ZSM-35), MFS (например, ZSM-57), MWW (например, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49 и MCM-56), IWR (например, ITQ-24), KFI (например, ZK-5), BEA (например, бета-цеолит), ITN (например, ITQ-13), MOR (например, морденит), FAU (например, 35 цеолиты X, Y, ультрастабилизированный Y и деалюминированный Y), LTL (например, цеолит L), IWW (например, ITQ-22), VFI (например, VPI-5), AEL (например, SAPO-11), AFI (например, ALPO-5) и AFO (SAPO-41), а также такие материалы, как MCM-68, EMM-1, EMM-2, ITQ-23, ITQ-24, ITQ-25, ITQ-26, ETS-2, ETS-10, SAPO-17, SAPO-34 40 и SAPO-35. Приемлемые мезопористые материалы включают MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16 и SBA-15.

Примеры предпочтительных катализаторов включают молибден, вольфрам, цинк, рений и их соединения и сочетания на ZSM-5, диоксиде кремния или оксиде алюминия.

45 Металлический компонент может быть диспергирован на неорганическом носителе с помощью любого средства, хорошо известного в данной области техники, такого как соосаждение, пропитка до начальной влажности, выпаривание, обычная пропитка, распылительная сушка, золь-гелевое, ионообменное, химическое паровое осаждение, диффузионное и физическое смешение. Кроме того, неорганический 50 носитель может быть модифицирован по известным методам, таким как, например, обработка водяным паром, кислотная промывка, промывка каустической содой и/или обработка кремнийсодержащими соединениями, фосфорсодержащими соединениями и/или элементами или соединениями элементов групп 1, 2, 3 и 13 Периодической

таблицы элементов. Такие модификации можно использовать для изменения поверхностной активности носителя и препятствования или улучшения доступа к любой внутренней пористой структуре носителя.

5 Стадию дегидроциклизации осуществляют введением метансодержащего исходного материала в контакт с катализатором дегидроциклизации в реакционных зонах с одним или несколькими неподвижными слоями, подвижными слоями или псевдооживленными слоями. Обычно исходный материал в реакционной зоне или каждой реакционной зоне вводят в контакт с подвижным слоем катализатора дегидроциклизации, где исходный материал движется в противоток направлению движения катализатора дегидроциклизации. В одном варианте реакционная зона включает реактор с отстойным слоем, под которым подразумевают вертикально расположенный реактор, в котором порошкообразный катализатор поступает по месту или вблизи верхней части реактора и движется под действием собственного веса с образованием каталитического слоя, в то время как исходный материал поступает в реактор по месту или вблизи основания реактора и движется вверх через каталитический слой. В альтернативном варианте реакционная зона включает несколько последовательно соединенных реакторов с псевдооживленными слоями, в которых порошкообразный катализатор последовательно каскадно перемещают в одном направлении из одного реактора в следующий, смежный с ним реактор в их ряду, в то время как исходный материал пропускают через и между реакторами в противоположном направлении.

25 Не только потому, что реакцию дегидроциклизации проводят при высокой температуре, но также потому, что материалы, содержащиеся в реакционной зоне, метан из исходного материала и более высокомолекулярные углеводороды в продукте - все это означает, что атмосфера оказывается высокозакислородной. Масштабные эксперименты показывают, что обычные огнеупорные сплавы, такие как сплав Incoloy[®] 803, используемые в других высокотемпературных внешних условиях, в частности при крекинге с водяным паром, когда на них воздействует высокозакислородная атмосфера реакции дегидроциклизации, подвергаются быстрой деструкции. Так, в частности, было установлено, что поверхности, на которые химически воздействует высокотемпературная закислородная атмосфера, создающаяся в зоне реакции дегидроциклизации, должна быть выполнена из огнеупорного материала, который при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% H₂ при 900°C в течение 168 ч характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м², предпочтительно 15 г/м², а наиболее предпочтительно 10 г/м².

45 Приемлемые материалы с требуемым низким уровнем поглощения углерода включают огнеупорные металлы и огнеупорные сплавы, которые включают или способны к образованию и/или сохранению *in situ* во время реакции дегидроциклизации непрерывного поверхностного оксидного или карбидного слоя, который стоек в условиях дегидроциклизации.

50 Необходимо иметь в виду, что с целью содействовать уменьшению коксообразования требуемый поверхностный оксидный слой может быть получен во время реакции дегидроциклизации, когда метановый исходный материал содержит воду, монооксид углерода и/или диоксид углерода. По другому варианту поверхностный оксидный слой может быть получен предварительным окислением поверхности перед тем как на поверхность воздействуют условия дегидроциклизации

либо осуществлением предварительного окисления *in situ* в реакционной зоне, либо предварительным окислением сырья для сплава, используемого для изготовления соответствующих поверхностей реакционной зоны. Этого целесообразно добиваться воздействием на поверхность водосодержащей атмосферы, предпочтительно 5% воды в водороде, при температуре от 700 до 1100°C в течение времени от 6 до 48 ч.

Материалы, способные к образованию стабильного карбидного слоя *in situ* во время реакции дегидроциклизации, включают все огнеупорные металлические элементы, перечисленные в группах 4, 5 и 6 Периодической таблицы элементов (например, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), и их сплавы. Так, например, приемлемые ниобиевые сплавы могли бы включать сплавы Nb-Ti, сплав C103 (Nb с 10 мас.% Hf и 1 мас.% Ti) и сплав Nb-1 мас.% Zr. Кроме того, существует много титановых сплавов, которые разработаны для авиационно-космических применений и должны быть приемлемыми (например, Ti64, IMI-550, Ti-811, Ti6246). Предпочтительные материалы включают молибден, вольфрам, хром и ниобий.

Огнеупорные сплавы, способные к образованию и/или сохранению стабильного оксидного слоя *in situ* во время реакции дегидроциклизации, включают сплавы, содержащие по меньшей мере 0,5 мас.%, в частности по меньшей мере 2 мас.%, по меньшей мере одного из алюминия, магния, иттрия, кремния и церия.

В одном варианте сплавом служит сплав на железной основе, который представляет собой сплав, содержащий больше 50 мас.% железа. В подходящем варианте сплав на железной основе включает по меньшей мере 0,5 мас.%, в частности по меньшей мере от 2 до 35 мас.%, в частности в пределах от 4 до 6 мас.% алюминия и предпочтительно содержит, в дополнение к железу, хром, в частности в пределах от 15 до 49 мас.% хрома. Примеры приемлемых сплавов на железной основе включают Kanthal[®] APM (состоящий из 72 мас.% железа, 22 мас.% хрома и 5,8 мас.% алюминия), Incoloy[®] MA956 (состоящий из 74 мас.% железа, 20 мас.% хрома, 4,75 мас.% алюминия и 0,5 мас.% никеля) и ODS сплав PM2000 (состоящий из 74 мас.% железа, 20 мас.% хрома, 5,5 мас.% алюминия и 0,5 мас.% иттрия).

В другом варианте сплав представляет собой сплав на никелевой основе, которым является сплав, содержащий больше 50 мас.% никеля. В подходящем варианте сплав на никелевой основе включает, в дополнение к никелю, по меньшей мере 0,5 мас.%, в частности по меньшей мере от 2 до 35 мас.%, в частности в пределах от 3 до 5 мас.% алюминия и предпочтительно содержит хром, в частности в пределах от 15 до 49 мас.% хрома. Примеры приемлемых сплавов на никелевой основе включают сплав Haynes[®] 214 (состоящий из 75 мас.% никеля, 16 мас.% хрома, 4,75 мас.% алюминия и 3 мас.% железа) и сплав Inconel[®] 693 (состоящий из 62 мас.% никеля, 29 мас.% хрома, 4 мас.% железа и 3,1 мас.% алюминия).

Тем не менее в еще одном варианте сплав представляет собой сплав на кобальтовой основе, которым является сплав, содержащий больше 50 мас.% кобальта. В подходящем варианте сплав на кобальтовой основе включает, в дополнение к кобальту, по меньшей мере 0,5 мас.%, в частности по меньшей мере от 2 до 35 мас.%, в частности в пределах от 3 до 5 мас.% алюминия и предпочтительно содержит хром, в частности в пределах от 15 до 49 мас.% хрома. Пример приемлемого сплава на кобальтовой основе охватывает материал подкласса типа для покрытий MCrAlY, где M (которым может быть никель, железо и/или кобальт) обозначает кобальт, Cr обозначает хром до 35 мас.%, Al обозначает алюминий до 15 мас.%, а Y обозначает иттрий до 1 мас.%.

Огнеупорные сплавы, способные к образованию и/или сохранению стабильного

оксидного слоя либо перед, либо во время реакции дегидроциклизации, включают сплавы Haynes[®] 214 и Kanthal[®] АРМТ.

Основными компонентами отходящего со стадии дегидроциклизации потока являются водород, бензол, нафталин, монооксид углерода, этилен и непрореагировавший метан. Этот отходящий поток как правило включает по меньшей мере на 5 мас.%, в частности по меньшей мере на 10 мас.%, например по меньшей мере на 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 30 мас.%, ароматических колец больше, чем исходный материал.

Далее из отходящего из дегидроциклизации потока выделяют бензол и нафталин, например, экстракцией растворителем с последующим разделением на фракции. Однако, как это обсуждается ниже, перед или после извлечения продуктов по меньшей мере часть этих ароматических компонентов может быть обработана на стадии алкилирования с получением более ценных материалов, таких как ксилолы.

Снижение содержания водорода

Поскольку водород является основным компонентом отходящего из дегидроциклизации потока, после извлечения ароматических продуктов отходящий поток может быть подвергнут обработке на стадии снижения содержания водорода с целью понизить содержание водорода в отходящем потоке перед возвратом непрореагировавшего метана на стадию дегидроциклизации и максимизировать утилизацию исходного материала. Стадия снижения содержания водорода как правило включает реакцию по меньшей мере части водорода в отходящем из дегидроциклизации потоке с кислородсодержащими материалами, такими как СО и/или СО₂, с получением воды и второго отходящего потока, обладающего более низким содержанием водорода в сравнении с первым отходящим (из дегидроциклизации) потоком.

В подходящем варианте стадия снижения содержания водорода включает (I) метанирование и/или этанирование, (II) процесс Фишера-Тропша, (III) синтез спиртов с С₁ по С₃, в особенности метанола, и других оксигенатов, (IV) синтез легких олефинов, парафинов и/или ароматических соединений посредством метанола или диметилового эфира как промежуточного продукта и/или (V) селективное сжигание водорода. Для достижения наибольшей эффективности эти стадии можно осуществлять последовательно; например, вначале может быть проведен процесс Фишера-Тропша с получением обогащенного С₂+ потока с последующим метанированием для достижения высокой степени превращения Н₂.

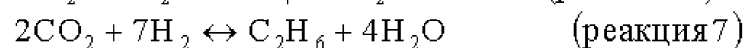
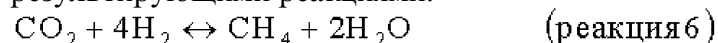
На стадии снижения содержания водорода, как правило так, как изложено ниже, образуются углеводороды, причем в этом случае после выделения одновременно получаемой воды по меньшей мере часть углеводородов целесообразно возвращать на стадию дегидроциклизации. Так, например, когда углеводороды, получаемые на стадии снижения содержания водорода, включают парафины и олефины, часть, возвращаемая на стадию дегидроциклизации, обычно включает парафины или олефины с 6 или меньшим числом углеродных атомов, в частности с 5 или меньшим числом углеродных атомов, например с 4 или меньшим числом углеродных атомов или с 3 или меньшим числом углеродных атомов. Когда углеводороды, получаемые на стадии снижения содержания водорода, включают ароматические соединения, часть, возвращаемая на стадию дегидроциклизации, обычно включает моноциклические ароматические материалы.

Метанирование/этанирование

В одном варианте стадия снижения содержания водорода включает реакцию по

меньшей мере части водорода в отходящем из дегидроциклизации потоке с диоксидом углерода с получением метана и/или этана в соответствии со следующими

результатирующими реакциями:



В целесообразном варианте используемый диоксид углерода является частью потока природного газа, а предпочтительно того же потока природного газа, который используют как исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации. Когда диоксид углерода является частью метаносодержащего потока, CO_2/CH_4 этого потока в целесообразном варианте сохраняют в пределах от примерно 1/1 до 0,1/1. Смешения содержащего диоксид углерода потока и отходящего из дегидроциклизации потока в целесообразном варианте добиваются подачей газообразных исходных материалов во впускное приспособление струйного насоса.

На стадии снижения содержания водорода с получением метана или этана как правило используют молярное соотношение H_2/CO_2 , близкое к стехиометрическим пропорциям, требуемым для целевой реакции 6 или реакции 7, хотя, если необходимо получить содержащий CO_2 или содержащий H_2 второй отходящий поток, в стехиометрическое соотношение могут быть внесены небольшие изменения. Стадию снижения содержания водорода с получением метана или этана в целесообразном варианте осуществляют в присутствии бифункционального катализатора, включающего металлический компонент, в особенности переходный металл или его соединение, на неорганическом носителе. Приемлемые металлические компоненты включают медь, железо, ванадий, хром, цинк, галлий, никель, кобальт, молибден, рутений, родий, палладий, серебро, рений, вольфрам, иридий, платину, золото, галлий и их сочетания и соединения. Неорганическим носителем может быть аморфный материал, такой как диоксид кремния, оксид алюминия и диоксид кремния/оксид алюминия, или подобный тем, которые перечислены для катализатора дегидроароматизации. Кроме того, неорганическим носителем может быть кристаллический материал, такой как микропористый или мезопористый кристаллический материал. Приемлемые пористые кристаллические материалы включают алюмосиликаты, алюмофосфаты и кремнеалюмофосфаты, перечисленные выше для катализатора дегидроциклизации.

Стадия снижения содержания водорода с получением метана и/или этана может быть осуществлена в широком диапазоне условий, включая температуру от 100 до 900°C, в частности от 150 до 500°C, например от 200 до 400°C, давление от 200 до 20000 кПа, в частности от 500 до 5000 кПа, и среднечасовую скорость подачи сырья от 0,1 до 10000 ч⁻¹, в частности от 1 до 1000 ч⁻¹. Значения степени превращения CO_2 как правило находятся в пределах от 20 до 100%, а предпочтительно больше 90%, в частности больше 99%. Эту экзотермическую реакцию можно проводить во множестве каталитических слоев с отводом тепла между слоями. Кроме того, для того, чтобы максимизировать кинетические скорости, процесс в переднем слое (слоях) можно проводить при более высоких температурах, а для того, чтобы максимизировать термодинамическое превращение, в последнем слое (слоях) его можно проводить при более низких температурах.

Основными продуктами такой реакции являются вода и, в зависимости от молярного соотношения H_2/CO_2 , метан, этан и более высокомолекулярные алканы совместно с некоторыми ненасыщенными C_2 - и более высокомолекулярными углеводородами. Кроме того, предпочтительна некоторая частичная гидрогенизация

диоксида углерода до монооксида углерода. После удаления воды метан, монооксид углерода, весь непрореагировавший диоксид углерода и более высокомолекулярные углеводороды можно направлять непосредственно на стадию дегидроциклизации для получения дополнительных ароматических продуктов.

5 Процесс Фишера-Тропша

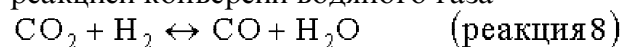
В другом варианте стадия снижения содержания водорода включает реакцию по меньшей мере части водорода в отходящем из дегидроциклизации потоке с монооксидом углерода в соответствии с процессом Фишера-Тропша с получением парафинов и олефинов с C₂ по C₅.

10 Процесс Фишера-Тропша в данной области техники известен хорошо (см., например, патенты US №№5348982 и 5545674, включенные в настоящее описание в качестве ссылок). Этот процесс как правило включает реакцию водорода и монооксида углерода в молярном соотношении от 0,5/1 до 4/1, предпочтительно от 1,5/1 до 2,5/1, при температуре от 175 до 400°C, предпочтительно от 180 до 240, и под давлением от 1 до 100 бар (от 100 до 10000 кПа), предпочтительно от 10 до 40 бар (от 1000 до 4000 кПа), в присутствии катализатора Фишера-Тропша, обычно нанесенного или не нанесенного на носитель элемента групп 8-10, благородного металла, например Fe, Ni, Ru, Co, с промотором или без него, например с рутением, рением, гафнием, цирконием, титаном. Носителями, когда их используют, могут служить огнеупорные оксиды металлов, таких как групп 4 и 14, т.е. диоксид титана, диоксид циркония или диоксид кремния, оксид алюминия или диоксид кремния/оксид алюминия. В одном варианте катализатор включает не вызывающий конверсии катализатор, например кобальт или рутений, предпочтительно кобальт, с рением или цирконием в качестве промотора, в особенности с кобальтом и рением, нанесенными на диоксид кремния или диоксид титана, предпочтительно на диоксид титана.

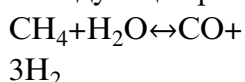
В другом варианте катализатор синтеза углеводородов включает металл, такой как Cu, Cu/Zn и Cr/Zn, на ZSM-5, и процесс проводят до получения значительных количеств моноциклических ароматических углеводородов. Пример такого процесса описан в работе Jose Erena Study of Physical Mixtures of Cr₂O₃O-ZnO and ZSM-5 Catalysts for the Transformation of Syngas into Liquid Hydrocarbons; Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 1211-1219, включенной в настоящее описание в качестве ссылки.

35 Выделяют жидкости Фишера-Тропша, т.е. C₅+, и от более тяжелых углеводородов отделяют легкие газы, например непрореагировавшие водород и CO, с C₁ по C₃ или C₄ и воду. Затем более тяжелые углеводороды могут быть выделены как продукты или направлены на стадию дегидроциклизации для получения дополнительных ароматических продуктов.

Наличие монооксида углерода, требующегося для реакции Фишера-Тропша, может быть полностью или частично обеспечено благодаря имеющемуся или совместно подаваемому с метансодержащим исходным материалом и полученному в качестве побочного продукта на стадии дегидроциклизации монооксиду углерода. Если необходимо, дополнительный монооксид углерода может быть генерирован за счет подачи диоксида углерода, содержащегося, например, в природном газе, к катализатору конверсии, благодаря чему монооксид углерода получают обратной реакцией конверсии водяного газа



и следующей реакцией:



Синтез спиртов

В еще одном варианте стадия снижения содержания водорода включает реакцию по меньшей мере части водорода в отходящем из дегидроциклизации потоке с

моноксидом углерода с получением спиртов с C_1 по C_3 , в особенности метанола.

Получение метанола и других оксигенатов из синтез-газа также хорошо известно и представлено, например, в патентах US №№6114279, 6054497, 5767039, 5045520, 5254520, 5610202, 4666945, 4455394, 4565803, 5385949, описания к которым включены в настоящее описание в качестве ссылок. Используемый синтез-газ как правило обладает молярным отношением водорода (H_2) к оксидам углерода ($CO+CO_2$) в интервале от 0,5/1 до 20/1, предпочтительно в интервале от 2/1 до 10/1, причем диоксид углерода необязательно содержится в количестве не больше 50 мас.% в пересчете на общую массу синтез-газа.

Катализатор, используемый в процессе синтеза метанола, обычно включает оксид по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, включающей медь, серебро, цинк, бор, магний, алюминий, ванадий, хром, марганец, галлий, палладий, осмий и цирконий. В подходящем варианте катализатор представляет собой катализатор на основе меди, в частности в форме оксида меди, необязательно в присутствии оксида по меньшей мере одного элемента, выбранного из серебра, цинка, бора, магния, алюминия, ванадия, хрома, марганца, галлия, палладия, осмия и циркония. В подходящем варианте катализатор содержит оксид меди и оксид по меньшей мере одного элемента, выбранного из цинка, магния, алюминия, хрома и циркония. В одном варианте катализатор синтеза метанола выбирают из группы, включающей оксиды меди, оксиды цинка и оксиды алюминия. В более предпочтительном варианте катализатор содержит оксиды меди и цинка.

Процесс синтеза метанола может быть осуществлен в широком интервале температур и давлений. Приемлемые температуры находятся в интервале от 150 до 450°C, в частности от 175 до 350°C, например от 200 до 300°C. Приемлемые давления находятся в интервале от 1500 до 12500 кПа, в частности от 2000 до 10000 кПа, например от 2500 до 7500 кПа. Среднечасовые скорости подачи газа варьируют в зависимости от типа процесса, который проводят, но обычно среднечасовая скорость подачи газа в потоке газа через каталитический слой находится в интервале от 50 до 50000 $ч^{-1}$, в частности от 250 до 25000 $ч^{-1}$, более предпочтительно от 500 до 10000 $ч^{-1}$. Эту экзотермическую реакцию можно проводить либо в неподвижных, либо в псевдооживленных слоях, включающих множество каталитических слоев, с отводом тепла между слоями. Кроме того, для того чтобы максимизировать кинетические скорости процесс в переднем слое (слоях) можно проводить при более высоких температурах, а для того, чтобы максимизировать термодинамическое превращение, в последнем слое (слоях) его можно проводить при более низких температурах.

Получаемые метанол и/или другие оксигенаты могут быть направлены на продажу как самостоятельный продукт, могут быть использованы для алкилирования ароматических соединений, образующихся на стадии дегидроциклизации, до более высокоценных продуктов, таких как ксилолы, или могут быть использованы в качестве исходного материала для получения более низкомолекулярных олефинов, в особенности этилена и пропилена. Превращение метанола в олефины является хорошо известным процессом, который описан, например, в патенте US №4499327, включенном в настоящее описание в качестве ссылки.

Селективное сжигание водорода

Тем не менее в еще одном варианте стадия снижения содержания водорода

включает селективное сжигание водорода, которое представляет собой процесс, в котором водород в смешанном потоке взаимодействует с кислородом с образованием воды или водяного пара без существенного взаимодействия в потоке углеводородов с кислородом с получением монооксида углерода, диоксида углерода и/или

5 оксигенированных углеводородов. Обычно селективное сжигание водорода проводят в присутствии кислородсодержащего твердого материала, такого как смешанный оксид металла, который обычно высвобождает часть связанного кислорода для водорода.

10 Один приемлемый способ селективного сжигания водорода описан в патенте US №5430210, включенном в настоящее описание в качестве ссылки, он включает контактирование в реакционных условиях первого потока, содержащего углеводород и водород, и второго потока, содержащего кислород, с отдельными поверхностями

15 мембраны, непроницаемой для не содержащих кислорода газов, где упомянутая мембрана включает оксид металла, селективный в отношении сжигания водорода, и выделение продукта селективного сжигания водорода. Этот оксид металла как правило представляет собой смешанный оксид металла висмута, индия, сурьмы, таллия и/или цинка.

20 В патенте US №5527979, включенном в настоящее описание в качестве ссылки, описан способ чистой каталитической окислительной дегидрогенизации алканов с получением алкенов. Этот способ включает одновременную равновесную дегидрогенизацию алканов до алкенов и селективное сжигание образующегося

25 водорода для проведения равновесной реакции дегидрогенизации с дальнейшим образованием алкенов. Так, в частности, алкановый исходный материал дегидрируют над катализатором равновесной дегидрогенизации в первом реакторе, а затем отходящий из первого реактора поток совместно с кислородом направляют во второй реактор, содержащий катализатор из оксида металла, который служит для катализа

30 селективного сжигания водорода. Катализатор равновесной дегидрогенизации может включать платину, а катализатор селективного сжигания из оксида металла может включать висмут, сурьму, индий, цинк, таллий, свинец и теллур или их смесь.

В заявке на патент US №2004/0152586, опубл. 5 августа 2004 г. и включенной в

35 настоящее описание в качестве ссылки, описан способ снижения содержания H_2 в отходящем из крекинг-установки потоке. В этом способе используют каталитическую систему, включающую (1) по меньшей мере один твердый кислотный компонент крекинга и (2) по меньшей мере один компонент селективного сжигания водорода на металлической основе, состоящий по существу из (а) сочетания металлов, выбранных

40 из группы, включающей:

I) по меньшей мере один металл из группы 3 и по меньшей мере один металл из групп с 4 по 15 Периодической таблицы элементов;

II) по меньшей мере один металл из групп с 5 по 15 Периодической таблицы элементов и по меньшей мере один металл из по меньшей мере одной из групп 1, 2 и 4

45 Периодической таблицы элементов;

III) по меньшей мере один металл из групп 1 и 2, по меньшей мере один металл из группы 3 и по меньшей мере один металл из групп с 4 по 15 Периодической таблицы элементов; и

50 IV) два или большее число металлов из групп с 4 по 15 Периодической таблицы элементов;

и (б) по меньшей мере одного из кислорода и серы, где этот по меньшей мере один из кислорода и серы химически связан как внутри, так и между металлами.

Реакцию селективного сжигания водорода по настоящему изобретению обычно проводят при температуре в интервале от 300 до 850°C и под давлением в интервале от 1 до 20 атм (от 100 до 2000 кПа).

Выделение/обработка ароматических продуктов

5 Основными продуктами стадии дегидроциклизации являются бензол и нафталин. Эти продукты могут быть выделены из отходящего из дегидроциклизации потока как правило экстракцией растворителем с последующим разделением на фракции, а затем поставлены для продажи непосредственно как химические продукты массового
10 производства. По другому варианту некоторое количество или весь бензол и/или нафталин может быть алкилирован с получением, например, толуола, ксилолов и алкилнафталинов, и/или может быть подвергнут гидрогенизации с получением, например, циклогексана, циклогексена, дигидронафталина (бензилциклогексена), тетрагидронафталина (тетралина), гексагидронафталина (дициклогексена),
15 октагидронафталина и/или декагидронафталина (декалина).

Алкилирование ароматических соединений

Алкилирование ароматических соединений, таких как бензол и нафталин, в данной области техники хорошо известно и как правило включает реакцию олефина, спирта
20 или алкилгалогенида с ароматическими материалами в газообразной или жидкой фазе в присутствии кислотного катализатора. Приемлемые кислотные катализаторы включают цеолиты со средними порами (т.е. те, которые обладают ограничивающим показателем от 2 до 12, как определено в US №4016218), включая материалы, обладающие каркасами типов MFI (например, ZSM-5 и силикалит), MEL (например,
25 ZSM-11), MTW (например, ZSM-12), TON (например, ZSM-22), MTT (например, ZSM-23), MFS (например, ZSM-57) и FER (например, ZSM-35) и ZSM-48, а также цеолиты с крупными порами (т.е. те, которые обладают ограничивающим показателем меньше 2), такие как материалы, обладающие каркасами типов BEA (например, бета-цеолит), FAU (например, ZSM-3, ZSM-20, цеолиты X, Y, ультрастабилизированный Y и
30 деалюминированный Y), MOR (например, морденит), MAZ (например, ZSM-4), MEL (например, ZSM-18) и MWW (например, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49 и MCM-56).

В одном варианте предлагаемого способа бензол выделяют из отходящего из
35 дегидроциклизации потока и затем алкилируют олефином, таким как этилен, получаемый в качестве побочного продукта на стадии снижения содержания водорода с применением этанирования/метанирования. Типичные условия проведения парофазного алкилирования бензола этиленом включают температуру от 650 до 900°F (от 343 до 482°C), манометрическое давление от атмосферного до 3000
40 фунтов/кв.дюйм (от 100 до 20800 кПа), ССПС в пересчете на этилен от 0,5 до 2,0 ч⁻¹ и мольное отношение бензола к этилену от 1/1 до 30/1. Жидкофазное алкилирование бензола этиленом можно проводить при температуре в пределах от 300 до 650°F (от 150 до 340°C), под манометрическим давлением до 3000 фунтов/кв.дюйм (20800
45 кПа), ССПС в пересчете на этилен от 0,1 до 20 ч⁻¹ и при мольном отношении бензола к этилену от 1/1 до 30/1.

В предпочтительном варианте этилирование бензола проводят в условиях по
50 меньшей мере частично жидкой фазы с использованием катализатора, включающего по меньшей мере один из бета-цеолита, цеолита Y, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-13, ZSM-5 MCM-36, MCM-49 и MCM-56.

Этилирование бензола может быть осуществлено по месту процесса дегидроциклизации/снижения содержания водорода или бензол может быть

транспортирован в другой регион для превращения в этилбензол. Затем полученный этилбензол может быть поставлен для продажи, использован как предшественник, например при получении стирола, или изомеризован по методам, хорошо известным в данной области техники, в смешанные ксилолы.

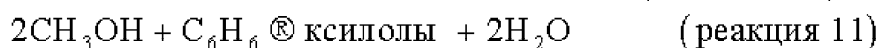
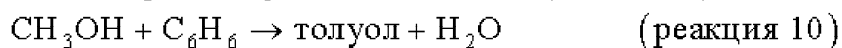
5 В другом варианте предлагаемого способа алкилирующий агент представляет собой метанол или диметиловый эфир (ДМЭ), его используют для алкилирования бензола и/или нафталина, выделяемого из отходящего из дегидроциклизации потока, с получением толуола, ксилолов, метилнафталинов и/или диметилнафталинов. Когда
10 метанол или ДМЭ используют для алкилирования бензола, в целесообразном варианте это осуществляют в присутствии катализатора, включающего цеолит, такой как ZSM-5, бета-цеолит, ITQ-13, MCM-22, MCM-49, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 и ZSM-48, который предварительно модифицируют обработкой водяным паром таким образом, чтобы он обладал диффузионным параметром для 2,2-
15 диметилбутана от 0,1 до 15 с⁻¹, когда его определяют при температуре 120°C и под давлением 2,2-диметилбутана 60 торр (8 кПа). Такой способ селективен в отношении получения пара-ксилола, он изложен, например, в патенте US №6504272, включенном в настоящее описание в качестве ссылки. Когда метанол используют для
20 алкилирования нафталина, в целесообразном варианте это осуществляют в присутствии катализатора, включающего ZSM-5, MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-13, MCM-36, MCM-49 или MCM-56. Такой способ можно применять для селективного получения 2,6-диметилнафталина, он изложен, например, в патентах US №№4795847 и 5001295, включенных в настоящее описание в качестве ссылок.

25 Когда в способе по изобретению в качестве алкилирующего агента используют метанол или ДМЭ, его можно вводить в процесс как отдельный исходный материал или он может быть по меньшей мере частично получен *in situ* добавлением содержащего диоксид углерода газообразного исходного материала, такого как поток
30 природного газа, в часть или весь отходящий со стадии дегидроциклизации поток. Так, в частности, отходящий из дегидроциклизации поток перед каким-либо выделением ароматических компонентов можно направлять в реактор обратной конверсии и проводить реакцию с содержащим диоксид углерода исходным материалом в условиях
35 повышения содержания монооксида углерода в этом отходящем потоке, т.е. такие реакции, как вышеприведенные реакции 5 и 8.

Кроме того, в реактор обратной конверсии можно направлять метан и СО₂ и/или водяной пар с получением синтез-газа, который затем может быть смешан с частью отходящего из дегидроциклизации потока для регулирования соотношений
40 Н₂/СО/СО₂ в зависимости от потребности для стадии алкилирования.

Как правило реактор обратной конверсии содержит катализатор, включающий переходный металл на носителе, такой как Fe, Ni, Cr, Zn на оксиде алюминия, диоксиде кремния или диоксиде титана, и работает в условиях, включающих температуру от 500 до 1200°C, в частности от 600 до 1000°C, например от 700 до 950°C, и давление от 1
45 до 10000 кПа, в частности от 2000 до 10000 кПа, например от 3000 до 5000 кПа. Среднечасовые скорости подачи газа можно варьировать в зависимости от типа применяемого способа, но обычно среднечасовая скорость подачи газа в потоке газа через каталитический слой находится в интервале от 50 до 50000 ч⁻¹, в частности от 250
50 до 25000 ч⁻¹, более предпочтительно от 500 до 10000 ч⁻¹.

Затем отходящий из реактора обратной конверсии поток может быть направлен в реактор алкилирования, работающий в условиях, обеспечивающих протекание таких реакций, как следующие:



5 Приемлемые для такого реактора условия алкилирования включают, по-видимому, температуру от 100 до 700°C, давление от 1 до 300 атм (от 100 до 30000 кПа) и ССПС для ароматического углеводорода от 0,01 до 100 ч⁻¹. Приемлемый катализатор
10 включает, по-видимому, молекулярное сито, обладающее ограничивающим показателем от 1 до 12, такое как ZSM-5, как правило совместно с одним из металлов или оксидов металлов, таких как медь, хром и/или оксид цинка.

Когда в предпочтительном варианте катализатор алкилирования включает молекулярное сито, это последнее модифицируют для изменения его диффузионных характеристик таким образом, чтобы превалирующим изомером ксилола,
15 получаемого реакцией 11, был пара-ксилол. Приемлемое средство диффузионной модификации включает обработку водяным паром и осаждение ex-situ или in situ соединений кремния, кокса, оксидов металлов, таких как MgO, и/или P на поверхности или на входах в поры молекулярного сита. Предпочтительно также то, что активный
20 металл вводят в молекулярное сито таким образом, чтобы обеспечить насыщение более высокорекреационноспособных материалов, таких как олефины, которые могут быть образованы в качестве побочных продуктов и которые в противном случае могли бы вызвать дезактивацию катализатора.

Затем отходящий из реактора алкилирования поток можно было бы направить в
25 секцию разделения, в которой ароматические продукты вначале отделяли бы от водорода и других низкомолекулярных материалов, целесообразно экстракцией растворителем. Далее ароматические продукты можно было бы разделить на бензольную фракцию, толуольную фракцию, C₈фракцию и тяжелую фракцию,
30 включающую нафталин и алкилированные нафталины. Затем ароматическая C₈фракция могла бы быть направлена в процесс кристаллизации или сорбции для отделения ценного п-ксилольного компонента, а оставшиеся смешанные ксилолы либо поставлены для продажи как продукт, либо направлены в контур изомеризации для получения дополнительного количества п-ксилола. Толуольная фракция могла бы
35 быть либо удалена как находящийся сбыт продукт, либо возвращена в реактор алкилирования, либо направлена в установку диспропорционирования толуола, а предпочтительно в установку селективного диспропорционирования толуола для получения дополнительного количества п-ксилола.

40 Гидрогенизация ароматических соединений

В дополнение к стадии алкилирования или вместо нее по меньшей мере часть ароматических компонентов в отходящем из дегидроциклизации потоке может быть гидрирована с получением полезных продуктов, таких как циклогексан, циклогексен,
45 дигидронафталин (бензилциклогексен), тетрагидронафталин (тетралин), гексагидронафталин (дициклогексен), октагидронафталин и/или декагидронафталин (декалин). Эти продукты можно использовать в качестве топлив и химических промежуточных продуктов, а в случае тетралина и декалина эти последние можно использовать в качестве растворителя для экстракции из отходящего из
50 дегидроциклизации потока ароматических компонентов.

Гидрогенизацию целесообразно, но необязательно, проводить после выделения из отходящего из дегидроциклизации потока ароматических компонентов и целесообразно использовать часть водорода, образуемого реакцией

дегидроциклизации. Приемлемые способы гидрогенизации ароматических соединений в данной области техники известны хорошо, и в них как правило используют катализатор, включающий Ni, Pd, Pt, Ni/Mo или сульфидированные Ni/Mo, нанесенные на оксид алюминия или диоксид кремния как носитель. Приемлемые для процесса гидрогенизации рабочие условия включают температуру от 300 до 1000°F (от 150 до 540°C), в частности от 500 до 700°F (от 260 до 370°C), манометрическое давление от 50 до 2000 фунтов/кв.дюйм (от 445 до 13890 кПа), в частности от 100 до 500 фунтов/кв.дюйм (от 790 до 3550 кПа) и ССПС от 0,5 до 50 ч⁻¹, в частности от 2 до 10 ч⁻¹.

Для того чтобы получить материалы, приемлемые для полимеризации или другого последующего химического превращения, может оказаться также необходимой частичная гидрогенизация с целью оставить в продукте одну или несколько олефиновых углерод-углеродных связей. Приемлемые способы частичной гидрогенизации в данной области техники известны хорошо, и в них как правило используют катализатор, включающий благородные металлы, причем рутений в предпочтительном варианте наносят на оксиды металлов, такие как La₂O₃/ZnO. Могут быть также использованы гомогенные каталитические системы с благородными металлами. Примеры способов частичной гидрогенизации описаны в патентах US №№4678861, 4734536, 5457251, 5656761, 5969202 и 5973218, содержание которых в полном объеме включено в настоящее описание в качестве ссылок.

Альтернативный способ гидрогенизации включает гидрокрекинг низкого давления нафталинового компонента с получением алкилбензолов над таким катализатором, как сульфидированные Ni/W или сульфидированный Ni, нанесенный на аморфный алюмосиликат или цеолит, такой как цеолит X, цеолит Y и бета-цеолит. Приемлемые для гидрокрекинга низкого давления рабочие условия включают температуру от 300 до 1000°F (от 150 до 540°C), в частности от 500 до 700°F (от 260 до 370°C), манометрическое давление от 50 до 2000 фунтов/кв.дюйм (от 445 до 13890 кПа), в частности от 100 до 500 фунтов/кв.дюйм (от 790 до 3550 кПа) и ССПС от 0,5 до 50 ч⁻¹, в частности от 2 до 10 ч⁻¹.

Альтернативные варианты

1. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м² при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% H₂ при 900°C в течение 168 ч.

2. Способ по п.1, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 15 г/м², предпочтительно меньше 10 г/м², при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% H₂ при 900°C в течение 168 ч.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором упомянутую по меньшей мере одну

поверхность выполняют из огнеупорного металла или сплава, который включает или способен к образованию в упомянутых условиях непрерывного оксидного или карбидного слоя, стабильного в упомянутых условиях.

5 4. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора 10 и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного металла или сплава, который включает или способен к образованию и/или сохранению в упомянутых условиях непрерывного слоя из оксида, карбида, оксикарбида или их смеси, стабильного в 15 упомянутых условиях.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из огнеупорного металла или сплава, включающего металл, обладающий параметром стабильности (S) оксида/карбида 20 металла больше 300 кДж/моль.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из огнеупорного сплава, содержащего по меньшей мере 0,5 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния и церия.

25 7. Способ по одному из п.п.1-5, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из молибдена, вольфрама, хрома и/или ниобия.

8. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной 30 зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного сплава, содержащего по 35 меньшей мере 0,5 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния и церия.

9. Способ по п.8, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на железной основе.

40 10. Способ по п.9, в котором упомянутый сплав на железной основе включает, в дополнение к железу, хром и по меньшей мере 2 мас.% алюминия.

11. Способ по п.9 или п.10, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 4 до 6 мас.% алюминия.

12. Способ по одному из п.п.9-11, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 15 до 25 мас.% хрома.

45 13. Способ по п.8, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на никелевой или кобальтовой основе.

14. Способ по п.13, в котором упомянутый сплав на никелевой или кобальтовой основе включает, в дополнение к никелю или кобальту, хром, железо и по меньшей 50 мере 2 мас.% алюминия.

15. Способ по п.13 или п.14, в котором упомянутый сплав на никелевой или кобальтовой основе включает в пределах от 3 до 5 мас.% алюминия.

16. Способ по одному из п.п.13-15, в котором упомянутый сплав на никелевой или

кобальтовой основе включает в пределах от 15 до 30 мас.% хрома.

17. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором на упомянутую по меньшей мере одну поверхность упомянутый исходный материал химически воздействует через огнеупорное износостойкое покрытие.

18. Способ по п.17, в котором упомянутое огнеупорное износостойкое покрытие включает по меньшей мере одно из керамики, фосфида, нитрида, карбида и оксида.

19. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутая по меньшей мере одна поверхность включает поверхность реакторного внутрикорпусного устройства.

20. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутые условия включают температуру от 600 до 1000°C, предпочтительно от 800 до 950°C.

21. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутый исходный материал также содержит H₂, H₂O, CO и/или CO₂.

22. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации включает металл или его соединение на неорганическом носителе.

23. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации включает по меньшей мере один из молибдена, вольфрама, цинка и рения и его соединения на ZSM-5, диоксиде кремния или оксиде алюминия.

Изобретение далее более конкретно описано со ссылкой на прилагаемые чертежи и следующие неограничивающие примеры.

Пример 1

Этот пример дает возможность определить параметр стабильности оксида/карбида металла, который можно использовать для оценки разных металлов в соответствии с их способностью образовывать присущий им стабильный оксид или карбид металла. Следовательно, он позволяет идентифицировать потенциальные металлы-кандидаты для получения стабильного оксида или карбида металла в условиях реакции дегидроциклизации. Этот параметр стабильности оксида/карбида металла определяют следующим образом:

$$S = \left(\frac{1}{n_{\text{carbon}}} \right) \Delta G_{f, \text{carbide}} - \left(\frac{1}{n_{\text{oxygen}}} \right) \Delta G_{f, \text{oxide}}$$

где S обозначает параметр стабильности оксида/карбида металла, $\Delta G_{f, \text{карбид}}$ обозначает стандартную гиббсову энергию образования для карбида металла (M_aC_b), n_{углерод} обозначает число углеродных атомов в карбиде металла (т.е. n_{углерод}=b), $\Delta G_{f, \text{оксид}}$ обозначает стандартную гиббсову энергию образования для оксида металла (M_xO_y), а n_{кислород} обозначает число кислородных атомов в оксиде металла (т.е. n_{кислород}=y).

На основании вышеприведенного определения на фиг.1 показано расчетное значение параметра стабильности для различных металлов. По мере того как значение параметра стабильности увеличивается, она указывает на состояние более высокой стабильности оксида металла относительно карбида металла, обуславливая тем самым возрастающее затруднение при трансформации оксидной формы металлов в их карбидную форму. Поскольку деструкция металлического сплава в условиях закоксовывания при высоких температурах происходит вследствие образования карбидов металлов, этот параметр стабильности служит средством указания на оксиды металлов, которые устойчивы к воздействию в условиях дегидроциклизации. Такие металлы, как магний, барий, церий и алюминий, обладают очень высокими параметрами стабильности и, следовательно, являются приемлемыми кандидатами в

качестве добавок к металлическим сплавам для получения защитного поверхностного слоя из оксида металла. И наоборот, по мере того как значение параметра стабильности уменьшается, это указывает на состояние более высокой стабильности карбида металла относительно состояния оксида металла, обуславливая тем самым возрастающее затруднение при переводе металлов из их карбидной в оксидную форму. Существует потребность в тех металлах, которые обладают параметром стабильности оксида/карбида металла больше 300 кДж/моль.

Пример 2

Основываясь на условиях, создаваемых при дегидроциклизации метана, и равновесии газа/твердого вещества, в температурном диапазоне от 700 до 1000°C определяли стабильность оксидов различных металлов в присутствии 40% CH₄, 50% H₂, 5% C₆H₆ и при добавлении 5% CO и результаты в виде графика откладывали на фиг.2. Принимая во внимание равновесие между фазами металла, оксида металла и карбида металла, на фиг.2 показано, что оксиды алюминия, магния и церия стабильны во всем диапазоне условий дегидроциклизации (соответствующем высоким значениям их параметра стабильности S), тогда как оксиды хрома, кремния и титана не стабильны. Эти результаты позволяют предположить, что сплавы, содержащие алюминий, магний и/или церий, могут служить представляющими интерес кандидатами для процессов дегидроциклизации.

Пример 3

Аналогичным образом в температурном диапазоне от 700 до 1000°C определяли стабильность различных карбидов металлов в присутствии 40% CH₄, 50% H₂, 5% C₆H₆ и при добавлении 5% CO и результаты в виде графика откладывали на фиг.3. Из фиг.3 очевидно, что карбиды молибдена, вольфрама и ниобия стабильны во всем диапазоне условий дегидроциклизации, вследствие чего эти металлы должны обладать способностью образовывать стабильный поверхностный карбидный слой, стойкий к образованию внутреннего карбида. Несмотря на то, что, по данным на фиг.3, предполагается возможность образования цирконием стабильного карбида металла, экспериментальные результаты (основанные на испытании, описанном в примере 5) показывают, что металл цирконий поверхностного слоя карбида циркония не образует. Однако происходит образование значительного количества осадков внутреннего гидроксида циркония.

Пример 4

Сплавы, идентифицированные в таблице 1, испытывали для определения их стойкости к закоксовыванию в условиях дегидроциклизации воздействием на небольшие образцы (как правило 0,5 см длины на 1,3 см ширины и толщиной от 0,2 до 0,5 см) каждого сплава закоксовывающим газом, состоящим из эквимолярной смеси метана и водорода, при 900°C в течение 168 ч. Перед испытанием на закоксовывание поверхность каждого образца подвергали дробеструйной обработке для удаления всего поверхностного оксидного слоя и для гарантии того, что образцы обладали аналогичными характеристиками поверхностной шероховатости. Стойкость к закоксовыванию определяли измерением поглощения углерода (в числе граммов, деленном на число квадратных метров площади подвергаемой воздействию внешней поверхности образца) путем взвешивания образца до и после испытания. Поглощение углерода подтверждали с использованием растровой электронной микроскопии для того, чтобы убедиться в образовании внутреннего карбида металла и протяженности находящейся внизу зоны закоксовывания.

Результаты представлены на фиг.4 и 5, из которых очевидно, что сплавы на

железной основе Kanthal[®] АРМ (5,8 мас.% алюминия), Incoloy[®] МА956 (4,75 мас.% алюминия) и ODS сплав РМ2000 (5,5 мас.% алюминия) демонстрировали самую высокую стойкость к поглощению углерода. Сплавы на никелевой основе,
5 сплав Haynes 214 (4,5 мас.% алюминия) и сплав Inconel[®] 693 (3,1 мас.% алюминия) демонстрировали умеренную стойкость к поглощению углерода.

Обычные высокотемпературные сплавы, содержащие варьируемые пропорции никеля, железа и хрома (такие как сплав Incoloy[®] 803, используемый в процессах крекинга с водяным паром), демонстрировали плохие эксплуатационные свойства
10 закоксовывания с очень высокими значениями поглощения углерода (как правило в интервале от 45 до 85 г/м²).

По мере того как содержание алюминия в сплаве повышается, поглощение углерода, за исключением Kanthal[®] АРМТ (который также содержит молибден),
15 значительно уменьшается.

Алюминийсодержащие сплавы, которые идентифицировали как обладавшие самой высокой стойкостью к закоксовыванию (например, Kanthal[®] АРМ), демонстрировали стойкость к поглощению углерода даже в отсутствие поверхностного защитного слоя из оксида алюминия (поскольку эти образцы подвергали дробеструйной обработке).
20 Следовательно, отмечали, что при наличии защитного оксидного слоя (хотя он может улучшить стойкость к закоксовыванию) эти сплавы необязательно демонстрируют стойкость к поглощению углерода.

Пример 5

Для определения стойкости к закоксовыванию множества разных огнеупорных металлов в условиях дегидроциклизации повторяли испытание, описанное в примере 4,
25 и результаты воздействия смеси метана/водорода при 900°С в течение 24, 168 и 336 ч представлены на фиг.6. Было установлено, что поверхностный карбидный слой, образовавшийся на каждом из образцов молибдена, вольфрама, ниобия и хрома,
30 предотвращал дальнейшее внедрение углерода, обуславливая тем самым превосходную стойкость к закоксовыванию. Более того карбидный пассивирующий слой, образовавшийся на этих металлах, демонстрировал очень низкое поверхностное отложение кокса, что может послужить разработке метода уменьшения отложения
35 кокса на подвергаемых воздействию теплообменных поверхностях. В противоположность этому образцы никеля, железа и кобальта проявляли значительное поглощение углерода.

Пример 6

Металлические образцы после воздействия смеси метана/водорода при 900°С в течение 24 ч в соответствии с испытанием в примере 4 экспонировали на воздухе
40 при 700°С в течение 6 ч. Образцы молибдена, вольфрама и хрома демонстрировали хорошую стойкость к окислению (потеря массы меньше 1%), а также хорошую стойкость к закоксовыванию, тогда как образец ниобия проявлял значительно более
45 низкую стойкость к окислению (потеря массы - примерно 5%).

Хотя настоящее изобретение описано и проиллюстрировано со ссылкой на конкретные варианты его выполнения, для обычных специалистов в данной области техники вполне очевидно, что сама сущность изобретения приводит к вариантам,
50 которые нет необходимости иллюстрировать в настоящем описании. По этой причине с целью определить фактический объем настоящего изобретения следует обращаться только к прилагаемой формуле изобретения.

	АРМ	АРМТ	214	МА956	PM 2000	693	230	803	901	617	601	600	625	120	556	X	160	690	800HT
Ni	0	0	75	0,5	0	62	57	34	43	44,5	61	72	58	37	20	47	37	58	33
Fe	72	72	3	74	74	4	3	36	36	3	13	8	5	33	31	18	2	9	40
Cr	22	22	16	20	20	29	22	27	13	22	23	15,5	21,5	25	22	22	28	29	21
Al	5,8	5,8	4,5	4,75	5,5	3,1	0,3	0,4	0,4	1,1	1,4			0,1					
Mo		3							6	9			9	2,5	3				
Co														3	18	1,5	29		
Прочие					0,5Y		14W		3Ti				4Nb					3Si	

Формула изобретения

1. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, содержащие ароматические углеводороды, включающий контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в реакционной зоне в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, в котором упомянутая реакционная зона содержится внутри реактора, и в котором реактор или внутренний элемент реактора обладает по меньшей мере одной поверхностью, на которую химически воздействует упомянутый исходный материал и которую изготавливают из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 25 г/м² при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% Н₂ при 900°С в течение 168 ч; причем упомянутая по меньшей мере одна поверхность дополнительно характеризуется как имеющая поверхностный оксидный слой, который получен либо во время реакции дегидроциклизации, когда метановый исходный материал содержит воду, монооксид углерода и/или диоксид углерода, или получен предварительным окислением поверхности путем воздействия на поверхность водосодержащей атмосферы, предпочтительно 5% воды в водороде, при температуре от 700 до 1100°С в течение времени от 6 до 48 ч.

2. Способ по п.1, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из огнеупорного материала, который характеризуется поглощением углерода (масса абсорбированного углерода на единицу подвергаемой воздействию площади металлической поверхности) меньше 15 г/м², предпочтительно меньше 10 г/м², при воздействии смеси 50 об.% метана и 50 об.% Н₂ при 900°С в течение 168 ч.

3. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность выполняют из огнеупорного металла или сплава, который включает или способен к образованию в упомянутых условиях непрерывного оксидного или карбидного слоя, стабильного в упомянутых условиях.

4. Способ по п.3, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из огнеупорного металла или сплава, включающего металл, обладающий параметром стабильности (S) оксида/карбида металла больше 300 кДж/моль, причем этот параметр определяют следующим образом:

$$S = \left(\frac{1}{n_{\text{углерод}}} \right) \Delta G_{f, \text{карбид}} - \left(\frac{1}{n_{\text{кислород}}} \right) \Delta G_{f, \text{оксид}}$$

где S обозначает параметр стабильности оксида/карбида металла;

$\Delta G_{f, \text{карбид}}$ обозначает стандартную гиббсову энергию образования для карбида металла ($M_a C_b$);

5 $n_{\text{углерод}}$ обозначает число углеродных атомов в карбиде металла (т.е. $n_{\text{углерод}}=b$);

$\Delta G_{f, \text{оксид}}$ обозначает стандартную гиббсову энергию образования для оксида металла ($M_x O_y$);

$n_{\text{кислород}}$ обозначает число кислородных атомов в оксиде металла (т.е. $n_{\text{кислород}}=y$).

10 5. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из огнеупорного сплава, содержащего по меньшей мере 0,5 мас.% по меньшей мере одного из алюминия, магния и церия.

15 6. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из молибдена, вольфрама, хрома и/или ниобия.

7. Способ по п.6, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на железной основе.

8. Способ по п.7, в котором упомянутый сплав на железной основе включает, в дополнение к железу, хром и по меньшей мере 2 мас.% алюминия.

20 9. Способ по п.7, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 4 до 6 мас.% алюминия.

10. Способ по п.8, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 4 до 6 мас.% алюминия.

25 11. Способ по п.7, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 15 до 25 мас.% хрома.

12. Способ по п.8, в котором упомянутый сплав на железной основе включает в пределах от 15 до 25 мас.% хрома.

30 13. Способ по п.6, в котором упомянутую по меньшей мере одну поверхность изготавливают из сплава на никелевой или кобальтовой основе.

14. Способ по п.13, в котором упомянутый сплав на никелевой или кобальтовой основе включает, в дополнение к никелю или кобальту, хром, железо и по меньшей мере 2 мас.% алюминия.

35 15. Способ по п.14, в котором упомянутый сплав на никелевой или кобальтовой основе включает в пределах от 3 до 5 мас.% алюминия.

16. Способ по п.13, в котором упомянутый сплав на никелевой или кобальтовой основе включает в пределах от 15 до 30 мас.% хрома.

40 17. Способ по п.1 или 2, в котором на упомянутую по меньшей мере одну поверхность упомянутый исходный материал химически воздействует через огнеупорное износостойкое покрытие.

18. Способ по п.17, в котором упомянутое огнеупорное износостойкое покрытие включает по меньшей мере одно из керамики, фосфида, нитрида, карбида и оксида.

45 19. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутая по меньшей мере одна поверхность включает поверхность реакторного внутрикорпусного устройства.

20. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутые условия включают температуру от 600 до 1000°C.

50 21. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутые условия включают температуру от 800 до 950°C.

22. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутый исходный материал также содержит H_2 , H_2O , CO и/или CO_2 .

23. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации

включает металл или его соединение на неорганическом носителе.

24. Способ по п.1 или 2, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации включает по меньшей мере один из молибдена, вольфрама, цинка и рения и его соединения на ZSM-5, диоксиде кремния или оксиде алюминия.

5

10

15

20

25

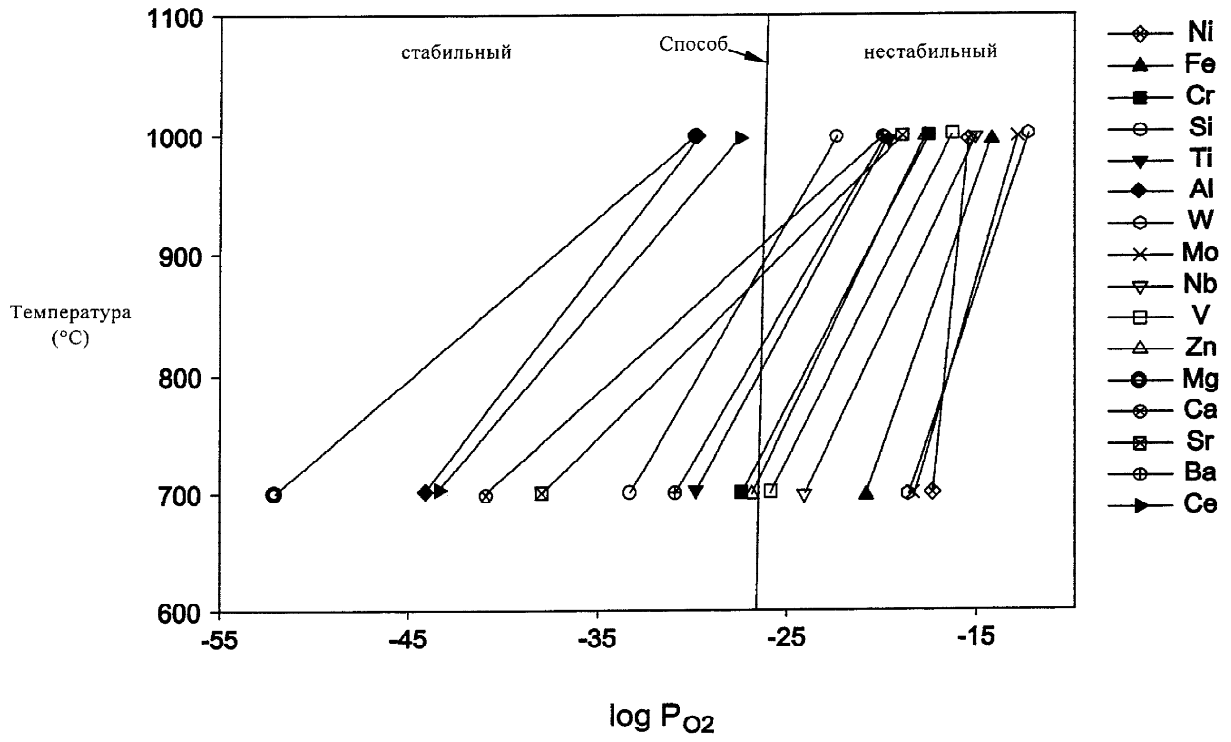
30

35

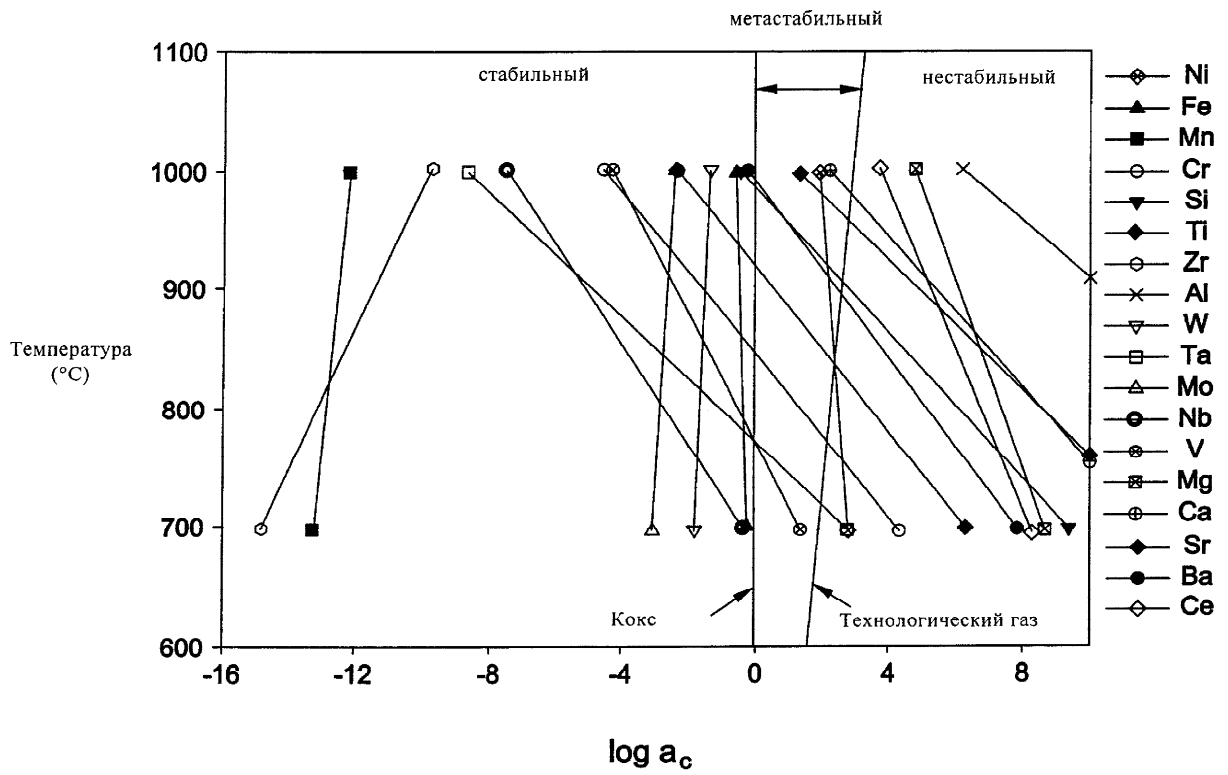
40

45

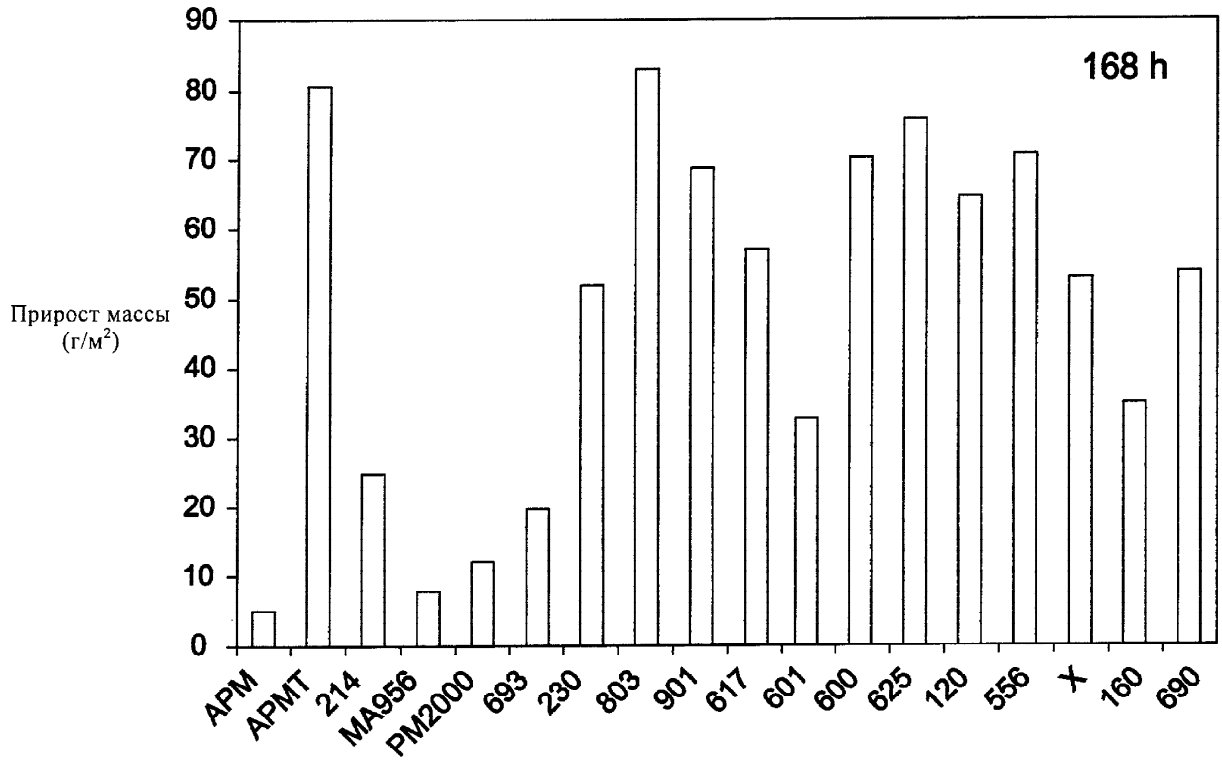
50



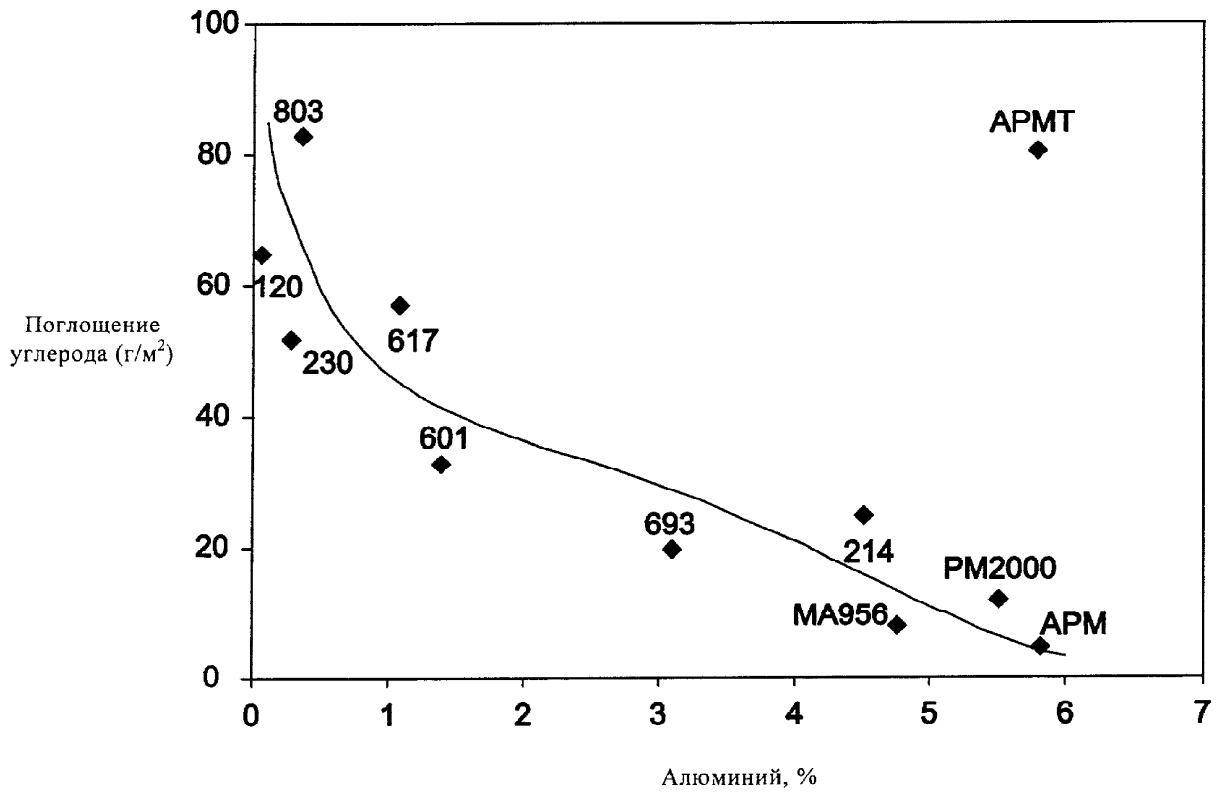
ФИГ. 2



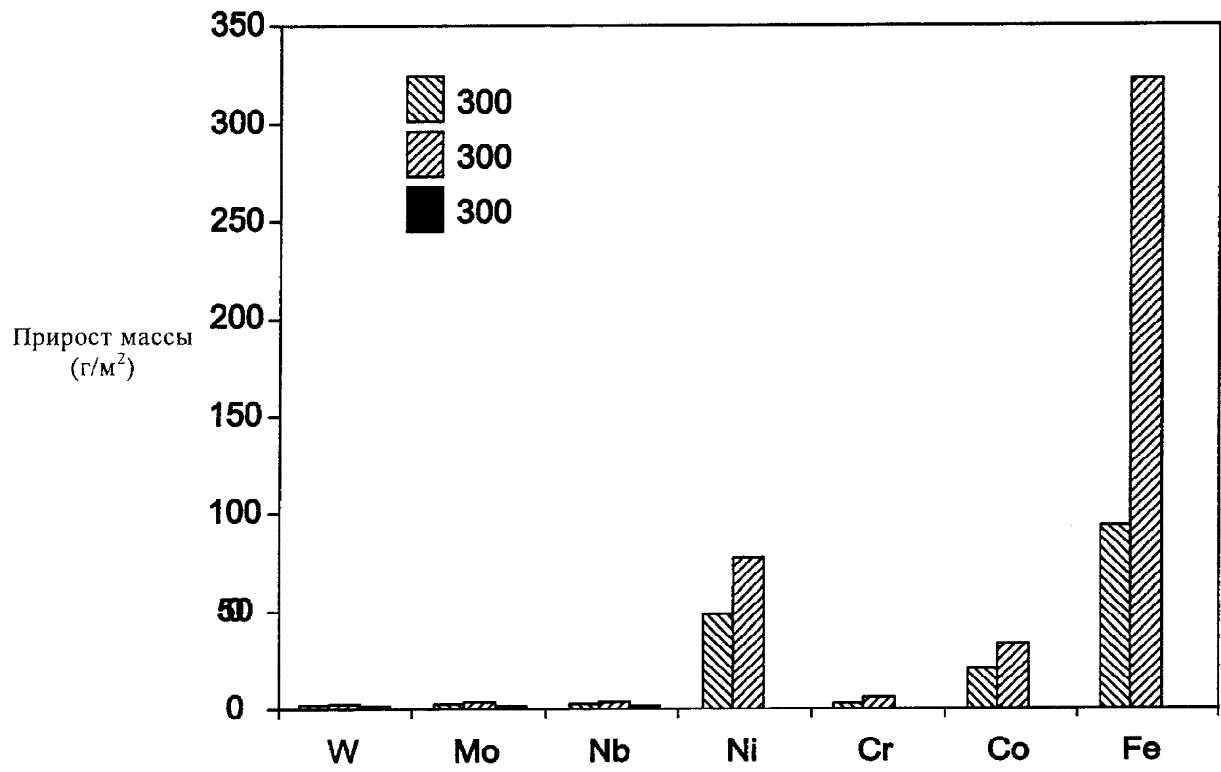
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6