



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 5/10 (2006.01)
C07C 5/11 (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)
C10G 45/44 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007128107/04, 19.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2005

(30) Конвенционный приоритет:
22.12.2004 US 60/639,066

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2009

(45) Опубликовано: 10.12.2010 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2004/0015025 A1, 22.01.2004.

ЛЫСЕНКО С.В. и др.

**Высокотемпературный крекинг
углеводородов на цеолитсодержащих
катализаторах. Вестник Московского
университета, серия 2, Химия, 2003, т.44, N2,
с.153-159. RU 2160698 C1, 20.12.2000. RU
2227793 C1, 27.04.2004.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 23.07.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2005/045703 (19.12.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/083409 (10.08.2006)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

**ЯЧЧИНО Ларри Л. (US),
СТЕЙВНС Элизабет Л. (US),
ВИНСЕНТ Маттью Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС,
ИНК. (US)**

RU
2
4
0
5
7
6
4
C
2

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МЕТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения жидких углеводородов из метана. Техническая задача - разработка усовершенствованного способа превращения метана в жидкие углеводороды в случае, когда метан содержится в потоке природного газа с большим количеством диоксида углерода. Предложен способ превращения метана в

жидкие углеводороды, в котором исходный материал, содержащий метан, вводят в контакт с катализатором дегидроциклизации в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, включая нафталин, и получения первого отходящего потока, включающего водород и по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше, чем

RU
2
4
0
5
7
6
4
C
2

упомянутый исходный материал. Затем проводят реакцию по меньшей мере части ароматических углеводородов из первого отходящего потока с водородом с получением второго отходящего потока, обладающего пониженным содержанием бензола в сравнении с упомянутым первым отходящим потоком, и реакцию по меньшей мере части водорода из

первого отходящего потока с монооксидом углерода, диоксидом углерода или их смесью с получением дополнительного отходящего потока, включающего воду и углеводород, и возврат по меньшей мере части углеводорода в упомянутом дополнительном отходящем потоке на упомянутую стадию контактирования. 2 н. и 30 з.п. ф-лы, 3 ил.

R U 2 4 0 5 7 6 4 C 2

R U 2 4 0 5 7 6 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 5/10 (2006.01)
C07C 5/11 (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)
C10G 45/44 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007128107/04, 19.12.2005**
(24) Effective date for property rights:
19.12.2005
(30) Priority:
22.12.2004 US 60/639,066
(43) Application published: **27.01.2009**
(45) Date of publication: **10.12.2010 Bull. 34**
(85) Commencement of national phase: **23.07.2007**
(86) PCT application:
US 2005/045703 (19.12.2005)
(87) PCT publication:
WO 2006/083409 (10.08.2006)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.Veselitskoj, reg.
№ 11**

(72) Inventor(s):
**JaChChINO Larri L. (US),
STEJVNS Ehlizabet L. (US),
VINSENT Matt'ju Dzh. (US)**
(73) Proprietor(s):
**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS, INK.
(US)**

RU 2 405 764 C2

(54) PRODUCTION OF LIQUID HYDROCARBONS FROM METHANE

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention relates to methods of producing liquid hydrocarbons from methane. Disclosed is a method of converting methane into liquid hydrocarbons, in which material containing methane is brought into contact with a dehydrocyclisation catalyst under conditions suitable for conversion of said methane to aromatic hydrocarbons, including naphthalene, and obtaining a first effluent containing hydrogen and at least 5 wt % aromatic hydrocarbons more than said starting material. At least a portion of aromatic hydrocarbons from the first effluent then reacts with hydrogen to

form a second effluent having lower content of benzene compared to said first effluent, and at least a portion of hydrogen from the first effluent reacts with carbon monoxide, carbon dioxide or mixture thereof to obtain an additional effluent containing water and a hydrocarbon, and at least a portion of the hydrocarbon in said additional effluent is returned to said contact step.

EFFECT: improved method of converting methane to liquid hydrocarbons when methane is contained in a stream of natural gas with large amount of carbon dioxide.

32 cl, 3 dwg, 4 ex

RU 2 405 764 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

В данной заявке описан способ получения жидких углеводородов из метана и, в частности, из природного газа.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Транспортируемые жидкие углеводороды, такие как циклогексан и декалин, являются важными продуктами массового производства для применения в топливной и химической промышленности. В настоящее время жидкие углеводороды наиболее часто получают по разнообразным методам из исходных материалов на
10 основе сырой нефти. Однако по мере того как мировые поставки исходных материалов на основе сырой нефти уменьшаются, возрастает потребность найти альтернативные источники жидких углеводородов.

15 Одним возможным альтернативным источником жидких углеводородов служит метан, который является основным компонентом природного газа и биогаза. Объем разведанных мировых запасов природного газа постоянно увеличивается, и в настоящее время открывают больше месторождений природного газа, чем нефти. Из-за проблем, связанных с транспортировкой больших объемов природного газа, большую часть природного газа, добываемого вместе с нефтью, в особенности в
20 отдаленных местах, сжигают в факеле и направляют в отход. Следовательно, особенно привлекательным методом повышения сортности природного газа является превращение алканов, содержащихся в природном газе, непосредственно в более высокомолекулярные углеводороды при условии, что могут быть преодолены
25 сопутствующие этому технические трудности.

30 Значительная часть основных способов превращения метана в жидкие углеводороды включает вначале превращение метана в синтез-газ, смесь H_2 и CO . Получение синтез-газа связано с большими капитальными затратами и является энергоемким; следовательно, предпочтительны пути, которые не требуют
35 генерирования синтез-газа.

40 Предложен ряд альтернативных способов превращения метана непосредственно в более высокомолекулярные углеводороды. Один такой способ включает каталитическое окислительное сочетание метана до олефинов с последующим каталитическим превращением олефинов в жидкие углеводороды, включающие
45 ароматические углеводороды. Так, например, в US №5336825 описан двухстадийный способ окислительного превращения метана в углеводороды с пределами кипения бензиновой фракции, включающие ароматические углеводороды. На первой стадии в присутствии свободного кислорода с использованием промотированного
50 редкоземельным металлом катализатора из оксида щелочноземельного металла при 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 кислым твердым катализатором, включающим
55 пентасиловый цеолит с высоким содержанием диоксида кремния, превращают в жидкие углеводороды с пределами кипения бензиновой фракции.

60 В качестве пути повышения сортности метана до более высокомолекулярных углеводородов, в особенности этилена, бензола и нафталина, предложена также дегидроароматизация метана посредством высокотемпературного восстановительного сочетания. Так, например, в US № 4727206 описан способ
65 получения жидких продуктов, 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 в упомянутый алюмосиликат вводят (I) галлий или его соединение и (II) металл группы VIIВ Периодической таблицы элементов или его соединение.

5 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
10 твердого катализатора, включающего ZSM-5 и фосфорсодержащий оксид алюминия, в условиях превращения, которые включают температуру от 550 до 750°C, абсолютное давление ниже 10 ат (1000 кПа) и среднечасовую скорость подачи газа от 400 до 7500 ч⁻¹. Отходящий поток продуктов включает, как сказано, метан, водород, по меньшей мере 3 мол.% C₂углеводородов и по меньшей мере 5 мол.% ароматических C₆-C₈углеводородов. После конденсации для удаления фракции C₄+ с целью выделить
15 водород и легкие углеводороды (метан, этан, этилен и т.д.), содержащиеся в отходящем потоке продуктов, предложены криогенные методы.

В US №5936135 описан низкотемпературный неокислительный способ превращения низшего алкана, такого как метан и этан, в ароматические углеводороды. В этом способе низший алкан смешивают с более высокомолекулярным олефином или
20 парафином, таким как пропилен и бутен, и смесь вводят в контакт с предварительно обработанным бифункциональным пентасиловым цеолитным катализатором, таким как GaZSM-5, при температуре от 300 до 600°C, среднечасовой скорости подачи газа от 1000 до 100000 см³·г⁻¹ч⁻¹ и под давлением от 1 до 5 ат (от 100 до 500 кПа). Предварительная обработка катализатора включает контактирование катализатора
25 со смесью водорода и водяного пара при температуре от 400 до 800°C, под давлением от 1 до 5 ат (от 100 до 500 кПа) и при среднечасовой скорости подачи газа по меньшей мере 500 см³·г⁻¹ч⁻¹ в течение периода по меньшей мере 0,5 ч, а затем контактирование катализатора с воздухом или кислородом при температуре от 400 до 800°C,
30 среднечасовой скорости подачи газа по меньшей мере 200 см³·г⁻¹ч⁻¹ и под давлением от 1 до 5 ат (от 100 до 500 кПа) в течение периода по меньшей мере 0,2 ч.

В US №№6239057 и 6426442 описан способ получения углеводородов с более высоким числом углеродных атомов, например бензола, из углеводородов с низким
35 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. Добавление СО или СО₂ в исходный материал повышает, как сказано, выход бензола и стабильность
40 катализатора.

В US №6552243 описан способ неокислительной ароматизации метана, в котором каталитическую композицию, включающую кристаллическое алюмосиликатное молекулярное сито с введенным металлом, первоначально активируют обработкой
45 смесью водорода и алкана с C₂ по C₄, предпочтительно бутана, а затем активированный катализатор вводят в контакт с потоком исходных материалов, включающим по меньшей мере 40 мол.% метана, при температуре от 600 до 800°C, под абсолютным давлением ниже 5 ат (500 кПа) и при среднечасовой скорости подачи сырья (ССПС) от 0,1 до 10 ч⁻¹.
50

В RU №2135441 описан способ превращения метана в более тяжелые углеводороды, в котором метан смешивают с по меньшей мере 5 мас.% углеводорода C₃+, такого как бензол, а затем в мультистадийной реакторной системе вводят в контакт с

катализатором, включающим металлическую платину, обладающим под парциальным давлением метана по меньшей мере 0,05 МПа и при температуре по меньшей мере 440°C степенью окисления выше нуля. Водород, образующийся в процессе, может быть введен в контакт с оксидами углерода с получением
5 дополнительного метана, который после удаления одновременно получаемой воды можно добавлять в метановый исходный материал. Продукты превращения метана представляют собой газообразную фазу C₃-C₄ и жидкую фазу C₅+ но, в соответствии с примерами, при этом мало (меньше 5 мас.%) или отсутствует фактическое увеличение
10 количества ароматических колец в сравнении с исходным материалом.

Существующие предложения по превращению метана в ароматические углеводороды страдают наличием нескольких проблем, которые ограничивают их технический потенциал. Методы окислительного сочетания обычно включают
15 высокоэкзотермические и потенциально опасные реакции горения метана, часто требующие наличия дорогостоящего оборудования для генерирования кислорода и получения больших количеств экологически нежелательных оксидов углерода. С другой стороны, существующие методы восстановительного сочетания часто характеризуются низкой селективностью в отношении ароматических соединений и
20 могут требовать дорогостоящих совместных исходных материалов для улучшения превращения и/или селективности в отношении ароматических соединений. Более того в любом процессе восстановительного сочетания получают большие количества водорода, вследствие чего для экономической жизнеспособности необходим путь для эффективной утилизации водорода как побочного продукта. Поскольку
25 месторождения природного газа часто находятся в отдаленных районах, эффективная утилизация водорода может оказаться довольно сложной задачей.

Еще один недостаток этих методов заключается в том, что им свойственна тенденция к образованию в качестве продуктов по преимуществу бензола и
30 нафталина. Хотя бензол обладает потенциальной ценностью как химическое сырье, он находит ограниченный сбыт на рынке химикатов и не является надежным топливным источником вследствие проблем, создаваемых здоровью и экологии. Нафталин находит еще более ограниченный сбыт на рынке химикатов, а его применение в качестве топлива оказывается более затруднительным вследствие проблем,
35 создаваемых здоровью и экологии, в дополнение к которым его температура плавления превышает комнатную температуру.

Особая трудность при применении природного газа как источника жидких углеводородов заключается в том факте, что многие месторождения природного газа
40 по всему миру содержат большие количества, иногда больше 50%, диоксида углерода. Диоксид углерода является не только объектом ужесточения правительственных требований вследствие его потенциальной ответственности за глобальное изменение климата, но, вероятно, экономически запретным оказывается также любой способ, осуществление которого требует выделения из природного газа и устранения больших
45 количеств диоксида углерода. В действительности некоторые месторождения природного газа характеризуются настолько высокими концентрациями диоксида углерода, что в настоящее время рассматриваются как экономически безвозвратно утраченные.

50 Следовательно, все еще существует потребность в разработке усовершенствованного способа превращения метана в жидкие углеводороды, в особенности когда метан содержится в потоке природного газа, включающем большое количества диоксида углерода.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном отношении в данной заявке описан способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, включающий:

5 (а) контактирование исходного материала, содержащего метан и по меньшей мере один из H_2 , H_2O , CO и CO_2 , с катализатором дегидроциклизации в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, включая бензол и/или нафталин, и получения первого отходящего потока, включающего ароматические углеводороды и водород, где упомянутый первый
10 отходящий поток включает по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше, чем упомянутый исходный материал, и

(б) взаимодействие по меньшей мере части упомянутых ароматических углеводородов из упомянутого первого отходящего потока с водородом с получением
15 второго отходящего потока, обладающего пониженным содержанием бензола и/или нафталина в сравнении с упомянутым первым отходящим потоком.

В подходящем варианте упомянутый исходный материал в (а) содержит меньше 5 мас.% углеводородов C_3+ . Используемое в настоящем описании понятие "углеводороды C_3+ " означает углеводороды, включающие 4 или большее число
20 углеродных атомов.

В подходящем варианте упомянутые условия в (а) являются неокислительными условиями. Понятием "неокислительные" указывают на то, что окислители (такие как O_2 , NO_x и оксиды металлов, которые способны высвободить кислород для
25 окисления метана в CO_x) содержатся в концентрации ниже 5%, предпочтительно ниже 1%, наиболее предпочтительно ниже 0,1%, от количества, необходимого для стехиометрического окисления метана.

Как правило, упомянутые условия в (а) включают температуру от 400 до 1200°C, в частности от 500 до 975°C, например от 600 до 950°C.

30 В подходящем варианте упомянутое взаимодействие (б) превращает по меньшей мере часть бензола и/или нафталина в упомянутом первом отходящем потоке в один или несколько из циклогексана, циклогексена, дигидронафталина (бензилциклогексена), тетрагидронафталина (тетралина), гексагидронафталина (дициклогексена), октагидронафталина и декагидронафталина (декалина).
35

В подходящем варианте при упомянутом взаимодействии (б) по меньшей мере часть нафталина в упомянутом первом отходящем потоке подвергают гидрогенизации и гидрокрекингу с получением алкилированных моноциклических ароматических материалов, таких как этилбензол, ксилолы, кумол, триметилбензол,
40 бутилбензол, диэтилбензол, метилэтилбензол и другие типичные изомеры.

В одном варианте при упомянутом взаимодействии (б) по меньшей мере часть бензола и/или нафталина в упомянутом первом отходящем потоке подвергают гидрокрекингу до нормальных и/или изопарафинов.

45 В подходящем варианте по меньшей мере часть бензола и/или нафталина в упомянутом первом отходящем потоке может участвовать в дальнейшей реакции с циклогексеном, успешно получаемом упомянутой реакцией (в), до образования соответственно циклогексилбензола и/или циклогексилнафталина.

50 В подходящем варианте способ также включает выделение из упомянутого первого отходящего потока по меньшей мере одного ароматического углеводорода, как правило, бензола и/или нафталина. Перед или после упомянутого выделения ароматические соединения в упомянутом первом отходящем потоке может быть алкилированы алкилирующим агентом. В одном варианте алкилирующий агент

представляет собой этилен, получаемый при упомянутом контактировании (а). В другом варианте алкилирующий агент включает монооксид углерода и водород или продукт их взаимодействия, где монооксид углерода получают в результате упомянутого взаимодействия (б).

В другом отношении в данной заявке описан способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, включающий:

(а) контактирование исходного материала, содержащего метан и СО, и/или СО₂, с катализатором дегидроциклизации в неокислительных условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, включая бензол и/или нафталин, и образования первого отходящего потока, включающего ароматические углеводороды и водород, где упомянутый первый отходящий поток включает по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше, чем упомянутый исходный материал;

(б) взаимодействие по меньшей мере части упомянутых ароматических углеводородов из упомянутого первого отходящего потока с по меньшей мере частью водорода из упомянутого первого отходящего потока с получением второго отходящего потока, обладающего пониженным содержанием бензола и/или нафталина в сравнении с упомянутым первым отходящим потоком;

(в) взаимодействие по меньшей мере части водорода из упомянутого второго отходящего потока с кислородсодержащими материалами с получением третьего отходящего потока, включающего воду и углеводород, и

(г) возврат по меньшей мере части углеводорода в упомянутом третьем отходящем потоке на упомянутое контактирование (а).

Необходимо иметь в виду, что в настоящем описании ссылки на первый отходящий поток, включающий по меньшей мере на 5 мас.% ароматических колец больше, чем исходный материал, следует воспринимать как означающие, что общее количество ароматических колец в первом отходящем потоке должно превышать общее количество ароматических колец в исходном материале по меньшей мере на 5 мас.%. Так, например, если исходный материал содержит 1 мас.% ароматических колец, первый отходящий поток обычно содержит по меньшей мере 6 мас.% ароматических колец. Изменения среди заместителей на любых ароматических кольцах при переходе от исходного материала к первому отходящему потоку этими расчетами не охватываются.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг.1 представлена блок-схема осуществления способа превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды в соответствии с первым примером по изобретению.

На фиг.2 представлена блок-схема осуществления способа превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды в соответствии с вторым примером по изобретению.

На фиг.3 представлена блок-схема осуществления способа превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды в соответствии с четвертым примером по изобретению.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В данной заявке описан способ превращения метана в жидкие углеводороды обработкой исходного материала, содержащего метан, как правило, совместно с по меньшей мере одним из Н₂, Н₂О, СО и СО₂, на стадии дегидроциклизации в условиях, эффективных для превращения метана в ароматические углеводороды и образования

первого отходящего потока, включающего ароматические углеводороды и водород, где первый отходящий поток включает по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше, чем исходный материал.

5 Затем первый отходящий поток подвергают обработке на стадии гидрогенизации, в которой по меньшей мере часть бензола или нафталина из упомянутого первого отходящего потока взаимодействует с водородом, предпочтительно по меньшей мере с частью водорода из упомянутого первого отходящего потока, с образованием
10 второго отходящего потока, обладающего пониженным содержанием бензола или нафталина в сравнении с первым отходящим потоком. Из второго отходящего потока выделяют по меньшей мере одну жидкую углеводородную фракцию, в частности циклогексан, циклогексен, дигидронафталин (бензилциклогексен), тетрагидронафталин (тетралин), гексагидронафталин (дициклогексен),
15 октагидронафталин или декагидронафталин (декалин). При необходимости перед или после гидрогенизации одной или нескольких фракций ароматических углеводородов первый отходящий поток может быть подвергнут обработке на стадии алкилирования ароматических соединений.

Исходный материал

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

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
30 стадии дегидроциклизации могут быть, разумеется, превращены в целевые ароматические продукты. Кроме того, как это обсуждается ниже, диоксид углерода может быть также превращен в полезные ароматические продукты либо непосредственно на стадии дегидроциклизации, либо косвенным путем, посредством превращения в метан и/или другие углеводороды на стадии снижения содержания
35 водорода.

Перед применением метансодержащих потоков в способе по изобретению азот- и/или серосодержащие примеси, которые также, как правило, находятся в этих потоках, в предпочтительном варианте удаляют или их количество может быть
40 уменьшено до низких концентраций. Обычно исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит меньше 100 част./млн., например меньше 10 част./млн., в частности меньше 1 част./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
45 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
50 углерода. Другие источники диоксида углерода включают отходящие газы, установки СПГ, водородные установки, аммиачные установки, гликольные установки и фталевеоангидридные установки.

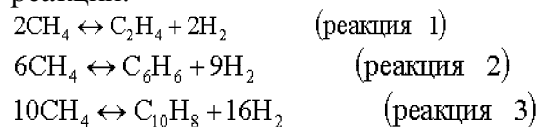
В одном варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации,

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 варианте исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит 5 моноксид 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 третьем 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. В четвертом варианте исходный 10 материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит водород и включает от 80 до 99,9 мол.% углеводорода, в частности от 95 до 99 мол.%, метана и от 0,1 до 20 мол.%, в частности от 1 до 5 мол.%, водорода.

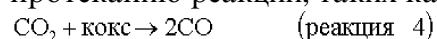
Исходный материал, подаваемый на стадию дегидроциклизации, может также 15 включать более высокомолекулярные углеводороды, чем метан, включая ароматические углеводороды. Такие более высокомолекулярные углеводороды могут быть добавлены в виде отдельных совместно подаваемых исходных материалов или могут находиться в метановом потоке, таком как, например, в случае, когда в исходном природном газе содержится этан. Однако обычно исходный материал, 20 подаваемый на стадию дегидроциклизации, содержит меньше 5 мас.%, в частности меньше 3 мас.%, углеводородов C_3+ .

Дегидроциклизация

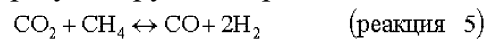
На стадии дегидроциклизации предлагаемого способа метансодержащий исходный материал вводят в контакт с катализатором дегидроциклизации, как правило, в 25 неокислительных условиях, а предпочтительно в восстановительных условиях, эффективных для превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, 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 35 протеканию реакций, таких как:



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



В способе по изобретению 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 45 подходящем варианте металлический компонент содержится в количестве в пределах от 0,1 до 20 мас.%, в частности в пределах от 1 до 10 мас.%, в пересчете на массу катализатора.

Приемлемые для катализатора металлические компоненты включают кальций, 50 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 трансураниевые металлы.

Такие металлические компоненты могут содержаться в форме свободных элементов или в виде 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
5 обычно они не предпочтительны.

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,
10 галлия, германия, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, индия, олова, бария, лантана, гафния, церия, тантала, вольфрама или других трансураниевых элементов. Кроме того, носителем может быть пористый материал, такой как микропористый кристаллический материал и мезопористый материал. Приемлемые микропористые кристаллические материалы включают силикаты, алюмосиликаты, титаносиликаты,
15 алюмофосфаты, металлофосфаты, кремнеалюмофосфаты и их смеси. Такие микропористые кристаллические материалы включают материалы, обладающие каркасами типов MFI (например, ZSM-5 и 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, PSN-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), ITH (например, ITQ-13), MOR (например, морденит), FAU (например, 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 и SAPO-35. Приемлемые мезопористые материалы включают MCM-41, MCM-48, MCM-50 и SBA-15.

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

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
35 пропитка, распылительная сушка, золь-гелевое, ионообменное, химическое паровое осаждение, диффузионное и физическое смешение. Кроме того, неорганический 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
40 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 препятствия или улучшения доступа к любой внутренней пористой структуре носителя.

Стадия дегидроциклизации может быть осуществлена в широком диапазоне условий, включая температуру от 400 до 1200°C, в частности от 500 до 975°C, например от 600 до 950°C, давление от 1 до 1000 кПа, в частности от 10 до 500 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 отсутствие O₂.

Стадия дегидроциклизации может быть осуществлена в реакторах с одним или несколькими неподвижными слоями, подвижными слоями или с псевдооживленными

слоями с регенерированием катализатора, проводимом *in situ* или *ex-situ* воздухом, кислородом, диоксидом углерода, монооксидом углерода, водой, водородом или их сочетаниями.

5 Реакция дегидроциклизации является эндотермической, и, следовательно, когда эту реакцию проводят в несколько стадий, для возврата исходного материала к требуемой
реакционной температуре может оказаться необходимым применение межстадийного
нагрева. Топливо, требующееся для того чтобы обеспечить межстадийный нагрев,
10 может быть с успехом получено удалением и сжиганием отводного потока из
отходящего из дегидроциклизации потока после выделения ароматических
компонентов. Кроме того, когда реакция протекает в присутствии подвижного слоя
катализатора, часть или все тепло может быть обеспечено удалением из слоя части
катализатора, нагреванием катализатора путем, например, сжигания кокса на
15 катализаторе и затем возвратом нагретого катализатора в подвижный каталитический
слой.

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

Выделение/обработка ароматических продуктов

Бензол и нафталин могут быть выделены из отходящего из дегидроциклизации
25 потока, как правило, экстракцией растворителем с последующим разделением на
фракции, а затем поставлены для продажи непосредственно как химические продукты
массового производства. Кроме того, перед или после выделения из отходящего из
дегидроциклизации потока некоторое количество или весь бензол и/или нафталин
30 может быть алкилирован с получением, например, толуола, ксилолов и
алкилнафталинов. Однако в соответствии с изобретением по меньшей мере часть
ароматических компонентов отходящего из дегидроциклизации потока подвергают
гидрогенизации с получением полезных жидких продуктов, таких как циклогексан,
циклогексен, дигидронафталин (бензилциклогексен), тетрагидронафталин (тетралин),
35 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
40 дегидроциклизации потока ароматических компонентов.

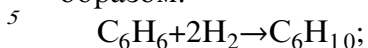
Когда процесс дегидроциклизации проводят в удаленных регионах, гидрогенизация
ароматических компонентов может быть также использована в качестве
эффективного метода перевода некоторого количества водорода как побочного
продукта в жидкую форму, а именно в жидкие продукты процесса гидрогенизации, для
45 содействия транспортировке водорода в регион, в котором он обычно обладает более
высокой ценностью. В этом случае после транспортировки жидкого продукта может
оказаться экономически жизнеспособным повторное превращение жидкого продукта
вновь в исходные ароматические компоненты и водород.

50 Гидрогенизация ароматических соединений

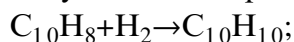
В подходящем варианте по меньшей мере часть бензола и/или нафталина
взаимодействует с водородом из первого отходящего потока с образованием одного
или нескольких из циклогексана, циклогексена, дигидронафталина

(бензилциклогексена), тетрагидронафталина (тетралина), гексагидронафталина (дициклогексена), октагидронафталина и декагидронафталина (декалина).

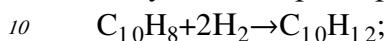
Иллюстративными реакциями являются реакции получения циклогексена следующим образом:



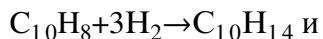
получения дигидронафталина следующим образом:



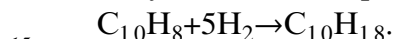
получения тетрагидронафталина следующим образом:



получения гексагидронафталина следующим образом:



получения декагидронафталина следующим образом:



Часть нафталина может быть также подвергнута гидрогенизации одного кольца с последующим гидрокрекингом этого кольца с получением различных алкилированных моноциклических ароматических материалов, таких как этилбензол, ксилолы, кумол, триметилбензол, бутилбензол, диэтилбензол, метилэтилбензол и другие типичные изомеры. Хотя, как правило, менее ценные, бензол и/или нафталин могут быть также гидрокрекированы для распределения по углеродным числам и изомерам нормальных и изопарафинов.

В подходящем варианте по меньшей мере часть бензола и/или нафталина может участвовать в дальнейшей реакции с получаемым циклогексеном с образованием соответственно циклогексилбензола или циклогексилнафталина.

Существует несколько основных причин того, почему целесообразно проводить гидрогенизацию бензола и нафталина: сжигание части одновременно получаемого водорода уменьшает потребность в других методах утилизации водорода - находящийся далеко низкоценный водород превращают в химически связанный транспортируемый водород;

топлива с более высоким содержанием водорода предпочтительны, поскольку возможны уменьшенные выбросы CO_2 на энергетический компонент;

получают топлива с очень низким содержанием серы, которые необходимы как для обычных потребителей, так и для применения в топливных элементах, в которых сера особенно вредна;

Бензол превращают в материалы с:

уменьшенными проблемами для здоровья и окружающей среды

40 циклогексан обладает высокой ценностью в качестве исходного материала для получения полимеров

циклогексен можно использовать непосредственно в качестве мономера для полимерных продуктов или он может быть легко введен в реакцию с получением таких материалов, как циклогексанон и циклогексилбензол

45 Нафталин превращают в материалы с:

уменьшенными проблемами для здоровья и окружающей среды

исключением возможности затвердевания при комнатной температуре

циклогексан обладает высокой ценностью как исходный материал для получения

50 полимеров

дигидронафталин (бензилциклогексен), гексагидронафталин (дициклогексен), октагидронафталин можно использовать непосредственно в качестве мономера для полимерных продуктов или они могут быть легко введены в реакцию с получением

таких материалов, как бензилциклогексанон и дициклогексанон

декалин может обладать высокой ценностью как топливо для реактивных двигателей, в особенности как топливо высокой плотности для военных самолетов, гидрокрекированный для распределения по углеродным числам и изомерам нормальных и изопарафинов может образовывать дизельное топливо и топливо для реактивных двигателей с низким содержанием ароматических соединений и низким содержанием серы гидрогенизацией одного кольца с последующим гидрокрекингом этого кольца с получением различных алкилированных моноциклических ароматических материалов, таких как этилбензол, ксилолы, кумол, триметилбензол, бутилбензол, диэтилбензол, метилэтилбензол и другие типичные изомеры, получают поток продуктов, которые можно использовать для рекуперации химикатов или получения высокооктанового и с низким содержанием серы топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Гидрогенизацию целесообразно, но необязательно, проводить после выделения из отходящего из дегидроциклизации потока ароматических компонентов и целесообразно использовать часть водорода, образуемого реакцией дегидроциклизации. Если исходный материал включает азот- и/или серосодержащие примеси, может возникнуть необходимость в обработке водорода, получаемого реакцией дегидроциклизации, с целью уменьшить концентрации соединений серы и азота в водороде перед применением водорода для гидрогенизации ароматических компонентов из отходящего из дегидроциклизации потока. Может также возникнуть потребность перед применением удалить по меньшей мере часть непрореагировавшего метана и других легких углеводородов из потока водорода. Содержание водорода в этом потоке может быть также улучшено реформингом потока с водяным паром перед применением для гидрогенизации. Поток водорода после применения для гидрогенизации может быть обогащен C₁-C₅парафинами, которые приемлемы для возврата в реактор 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 или другой неорганический носитель с высокой удельной площадью поверхности. 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, содержания которых в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок.

Альтернативный способ гидрогенизации включает гидрокрекинг 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, или другой неорганический носитель с высокой удельной площадью поверхности. 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.

Альтернативный способ гидрогенизации включает гидрокрекинг бензольного или нафталинового компонента с получением нормальных или разветвленных парафинов над таким катализатором, как металлы группы VIII, причем предпочтительны Pt и Ir, нанесенные на аморфный алюмосиликат или цеолит, такой как цеолит X, цеолит Y и бета-цеолит, или другой неорганический носитель с высокой удельной площадью поверхности. 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.

Алкилирование ароматических соединений

Алкилирование ароматических соединений, таких как бензол и нафталин, в данной области техники хорошо известно и, как правило, включает реакцию олефина, спирта 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, 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 деалюминированный Y), MOR (например, морденит), MAZ (например, ZSM-4), MEI (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 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 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 примерно 3000 фунтов/кв.дюйм (20800 кПа), при ССПС в пересчете на этилен от 0,1 до 20 ч⁻¹ и мольном отношении бензола к этилену от 1/1 до 30/1.

В предпочтительном варианте этилирование бензола проводят в условиях по

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.

5 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
10 данной области техники, в смешанные ксилолы.

В другом варианте предлагаемого способа алкилирующий агент представляет собой метанол или диметилвый эфир (ДМЭ), его используют для алкилирования бензола и/или нафталина, выделяемого из отходящего из дегидроциклизации потока, с
15 получением толуола, ксилолов, метилнафталинов и/или диметилнафталинов. Когда метанол или ДМЭ используют для алкилирования бензола, в целесообразном варианте это осуществляют в присутствии катализатора, включающего цеолит со средними порами, 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
20 обработкой водяным паром таким образом, чтобы он обладал диффузионным параметром для 2,2-диметилбутана примерно от 0,1 до 15 с⁻¹, когда его определяют при температуре 120°C и давлении 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
25 используют для 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,
30 в патентах US №№4795847 и 5001295, включенных в настоящее описание в качестве ссылок.

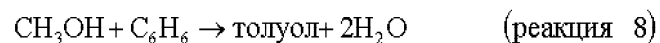
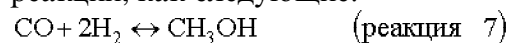
Когда в способе по изобретению в качестве алкилирующего агента используют метанол или ДМЭ, его можно вводить в процесс как отдельный исходный материал или он может быть по меньшей мере частично получен in situ добавлением
35 содержащего диоксид углерода газообразного исходного материала, такого как поток природного газа, в часть или весь отходящий со стадии дегидроциклизации поток. Так, в частности, отходящий из дегидроциклизации поток перед или после выделения ароматических компонентов можно направлять в реактор обратной конверсии и
40 проводить реакцию с содержащим диоксид углерода исходным материалом в условиях повышения содержания монооксида углерода в этом отходящем потоке, т.е. такими реакциями, как реакция 5 и следующая реакция обратной конверсии водяного газа:
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{реакция } 6)$$

45 Кроме того, в реактор обратной конверсии можно направлять метан и CO₂ и/или водяной пар с получением синтез-газа, который затем может быть смешан с частью отходящего из дегидроциклизации потока для регулирования соотношений H₂/CO/CO₂ в зависимости от потребности для стадии алкилирования.

Как правило, реактор обратной конверсии содержит катализатор, включающий
50 переходный металл на носителе, такой как Fe, Ni, Cr, Zn и Cu 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 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 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:



Приемлемые для такого реактора условия алкилирования включают, по-видимому, температуру от 100 до 700°C, давление от 1 до 300 ат (от 100 до 30000 кПа) и ССПС для ароматического углеводорода от 0,01 до 100 ч⁻¹. Приемлемый катализатор 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, получаемого реакцией 11, был пара-ксилол. Приемлемое средство диффузионной модификации включает осаждение ex-situ или in situ кокса, кремния, оксидов металлов на поверхности или на входах в поры молекулярного сита. Предпочтительно также то, что активный металл вводят в молекулярное сито таким образом, чтобы обеспечить насыщение более высоко реакционноспособных 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 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, С₈фракцию и тяжелую фракцию, включающую нафталин и алкилированные нафталины. Затем ароматическая С₈фракция 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 быть либо удалена как находящий 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.

Снижение содержания водорода

Водород является основным компонентом отходящего из дегидроциклизации потока, и, хотя часть этого водорода используют при гидрогенизации ароматических продуктов и возможно на необязательной стадии алкилирования, отходящий поток подвергают 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 с получением воды и второго отходящего

5

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 C₁ по C₃, в особенности метанола, и других оксигенатов, (IV) синтез легких олефинов 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 C₂+ потока с последующим метанированием для достижения высокой степени превращения H₂.

10

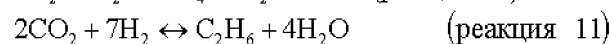
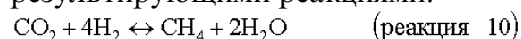
15

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

20

результатирующими реакциями:



25

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 метансодержащего

30

потока, CO₂/CH₄ этого потока в целесообразном варианте сохраняют в пределах от 1/1 до 0,1/1. Смешение 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 H₂/CO₂, близкое к стехиометрическим пропорциям, требуемым для целевой реакции 10 или реакции 11, хотя, если необходимо получить содержащий CO₂ или содержащий H₂ второй отходящий поток, в стехиометрическое соотношение могут быть внесены небольшие изменения. Стадию

35

40

45

50

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 CO₂, 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 реакции являются вода и, в зависимости от молярного соотношения H₂/CO₂, метан, этан и более высокомолекулярные алканы совместно с некоторыми ненасыщенными C₂- 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.

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.

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°C 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 группы VIII, неблагородного металла, например Fe, Ni, Ru, Co, с промотором или без него, например рутения, рения, гафния, циркония, титана. Носителями, когда их используют, могут служить огнеупорные оксиды металлов, таких как группы IVB, 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, предпочтительно с кобальтом и рением, нанесенными на диоксид кремния или диоксид титана, предпочтительно 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 Cr₂O₃-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.

Выделяют жидкости Фишера-Тропша, т.е. C_5+ , и от более тяжелых углеводородов отделяют легкие газы, например непрореагировавшие водород и CO , с C_1 по C_3 или C_4 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, в реакцию Фишера-Тропша, благодаря чему диоксид углерода превращают в монооксид углерода обратной реакцией конверсии водяного газа.

Синтез спиртов

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

Получаемый метанол и/или другие оксигенаты могут быть направлены на продажу как самостоятельный продукт, их можно использовать для алкилирования ароматических соединений, образующихся на стадии дегидроциклизации, до более высокоценных продуктов, таких как ксилолы, или можно использовать 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 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.

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, включающего углеводород и водород, и второго потока, включающего кислород, с отдельными поверхностями 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.

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 водорода для проведения равновесной реакции дегидрогенизации с получением 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 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, опубликованной 5 августа 2004 г. и включенной в настоящее описание в качестве ссылки, описан способ снижения содержания водорода 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 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 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

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 ат (от 100 до 2000 кПа).

Далее изобретение более конкретно представлено со ссылкой на следующие примеры и прилагаемые чертежи.

Пример 1

В первом примере по изобретению, который схематически проиллюстрирован на фиг.1, исходный материал 11, включающий 100 кг метана, направляют в реактор 12 дегидроциклизации, который содержит катализатор, включающий 3 мас.% Mo на HZSM-5 (молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия 25), и работает при температуре примерно 800°C, ССПС 1 и под абсолютным давлением 20 фунтов/кв.дюйм (138 кПа). Отходящий из реактора 12 дегидроциклизации поток 13 состоит из ароматического компонента, включающего 10,78 кг бензола и 2,45 кг нафталина, и топливного газообразного компонента, включающего 79,62 кг непрореагировавшего метана, 4,01 кг водорода и 0,85 кг этилена.

Отходящий поток 13 направляют в первый сепаратор 14, где отходящий поток разделяют, целесообразно экстракцией растворителем, на ароматический компонент 15 и топливный газообразный компонент 16. Затем топливный газообразный компонент направляют во второй сепаратор 17, где из компонента 16 удаляют поток 18 водорода, включающий 1,05 кг водорода, с получением топливного газообразного продукта 19, включающего 79,62 кг непрореагировавшего метана, 2,96 кг водорода и 0,85 кг этилена. Далее поток 18 водорода и ароматический компонент 15 направляют в гидрогенизационный реактор 21, где ароматический компонент гидрируют с получением жидкого углеводородного продукта 22, включающего 11,6 кг циклогексана и 2,7 кг декалина.

Жидкий углеводородный продукт 22 может быть выделен для применения в качестве, например, топлива или может быть транспортирован в более нужный регион, например на химический завод, где этот продукт можно подавать в дегидрогенизационный реактор 23 для превращения и обратного разделения на поток 24 ароматических продуктов, включающий 10,78 кг бензола и 2,45 кг нафталина, и поток 25 получаемого водорода, включающий 1,05 кг водорода.

Пример 2

Во втором примере по изобретению, схематически проиллюстрированном на фиг.2, исходный материал 31 включает, в дополнение к 100 кг метана, 114 кг диоксида

углерода, его первоначально направляют в реактор 32 метанирования, который содержит катализатор Cu/Zn и работает при температуре 300°C, ССПС 1 и под абсолютным давлением 350 фунтов/кв.дюйм (2413 кПа). Отходящий из реактора 32 метанирования поток 33 направляют в конденсатор 34, где выделяют 94 кг воды, а затем остающийся отходящий поток направляют в реактор 35 дегидроциклизации, который содержит катализатор, включающий 3 мас.% Мо на HZSM-5 (молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия 25), и работает при температуре примерно 800°C, ССПС 1 и под абсолютным давлением 20 фунтов/кв.дюйм (138 кПа). Отходящий из реактора 35 дегидроциклизации поток 36 состоит из ароматического компонента, включающего 78,8 кг бензола и 17,2 кг нафталина, и топливного газообразного компонента, включающего непрореагировавший метан, водород и этилен.

Отходящий поток 36 направляют в первый сепаратор 37, где отходящий поток разделяют, целесообразно экстракцией растворителем, на ароматический компонент 38 и легкий газообразный компонент 39. Далее легкий газообразный компонент направляют во второй сепаратор 41, в котором из легкого газообразного компонента удаляют поток 42 водорода, а остаток легкого газа возвращают в виде потока 43 в реактор 32 метанирования. Затем поток 42 водорода и ароматический компонент 38 направляют в гидрогенизационный реактор 44, где ароматический компонент гидрируют с получением жидкого углеводородного продукта 45, включающего 84,9 кг циклогексана и 18,7 кг декалина.

Как и в примере 1, жидкий углеводородный продукт 45 может быть выделен для применения в качестве, например, топлива или может быть транспортирован в более нужный регион, например на химический завод, где продукт можно подавать в дегидрогенизационный реактор 46 для превращения и обратного разделения на поток 47 ароматических продуктов, включающий 78,8 кг бензола и 17,2 кг нафталина, и поток 48 получаемого водорода.

Пример 3 (сравнительный)

В этом сравнительном примере процесс примера 2 повторяют, но без гидрирования ароматического компонента 38 и с возвратом в реактор 32 метанирования всего легкого газообразного компонента 39. В этом случае с использованием исходного материала, включающего 100 кг метана и 114 кг диоксида углерода, в конденсаторе 34 выделяют 149 кг воды, а ароматический компонент 38 включает 93 кг бензола и 22 кг нафталина.

Пример 4

В четвертом примере по изобретению, схематически проиллюстрированном на фиг.3, исходный материал 51 включает 100 кг метана и 70 кг диоксида углерода, его первоначально направляют в реактор 52 метанирования, который содержит катализатор Cu/Zn и работает при температуре 300°C, ССПС 1 и под абсолютным давлением 350 фунтов/кв.дюйм (2413 кПа). Отходящий из реактора 52 метанирования поток 53 направляют в конденсатор 54, где выделяют 57 кг воды, а затем остающийся отходящий поток направляют в реактор 55 дегидроциклизации, который содержит катализатор, включающий 3 мас.% Мо на HZSM-5 (молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия 25), и работает при температуре примерно 800°C, ССПС 1 и под абсолютным давлением 20 фунтов/кв.дюйм (138 кПа). Отходящий из реактора дегидроциклизации поток 56 состоит из ароматического компонента, включающего 69,8 кг бензола и 15,9 кг нафталина, и топливного газообразного компонента, включающего непрореагировавший метан, водород и этилен.

Отходящий поток 56 направляют в первый сепаратор 57, где отходящий поток разделяют на поток 58 получаемого бензола, который выделяют, поток 59 нафталина и легкий газообразный компонент 61. Затем легкий газообразный компонент 61 направляют во второй сепаратор 62, где из легкого газообразного компонента удаляют соответственно первый и второй потоки 63, 64 водорода, а остаток легкого газа возвращают в виде потока 65 в реактор 52 метанирования. Далее первый поток 63 водорода и поток 59 нафталина направляют в гидрогенизационный реактор 66, в котором поток нафталина гидрируют с получением потока 67 тетралина, включающего 16,4 кг тетралина. Затем поток 67 тетралина и второй поток 64 водорода направляют в установку 68 гидрокрекинга, в которой тетралин подвергают гидрокрекингу с получением потока 69 продуктов, включающего 3,2 кг бензола, 3,8 кг толуола, 4,4 кг ксилолов, 5,5 кг пропана и 11,2 кг этана.

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, которые нет необходимости иллюстрировать в настоящем описании. По этой причине с целью определить фактический объем настоящего изобретения следует обращаться только к прилагаемой формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды, включающий

(а) контактирование исходного материала, содержащего метан и по меньшей мере один из H_2 , H_2O , CO и CO_2 , с катализатором дегидроциклизации в условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, включая нафталин, и получения первого отходящего потока, включающего ароматические углеводороды и водород, где упомянутый первый отходящий поток включает по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше чем упомянутый исходный материал;

(б) реакция по меньшей мере части упомянутых ароматических углеводородов из упомянутого первого отходящего потока с водородом с получением второго отходящего потока, обладающего пониженным содержанием нафталина в сравнении с упомянутым первым отходящим потоком, в которой по меньшей мере часть нафталина в упомянутом первом отходящем потоке упомянутой реакцией гидрируют и гидрокрекируют с получением моноциклических алкилированных ароматических соединений; и

(в) реакцию по меньшей мере части водорода из упомянутого первого отходящего потока с монооксидом углерода, диоксидом углерода или смесью монооксида углерода и диоксида углерода с получением дополнительного отходящего потока, включающего воду и углеводород, и возврат по меньшей мере части углеводорода в упомянутом дополнительном отходящем потоке на упомянутое контактирование (а).

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере часть водорода, используемого в (б), происходит из упомянутого первого отходящего потока.

3. Способ по п.1, в котором диоксид углерода применяется на стадии (в) и указанный диоксид углерода вводится в процесс в качестве части потока природного газа.

4. Способ по п.3, в котором упомянутый поток природного газа содержит также по меньшей мере часть метана в исходном материале в (а).

5. Способ по п.1, в котором упомянутый дополнительный отходящий поток включает воду и метан, этан или смесь метана и этана.

6. Способ по п.1, в котором монооксид углерода применяется на стадии (в), а упомянутый дополнительный отходящий поток включает один или несколько из парафинов и олефинов с C_2 по C_5 , моноциклических ароматических углеводородов и спиртов с C_1 по C_3 .

7. Способ по п.1, в котором упомянутая реакция по меньшей мере части водорода из упомянутого первого отходящего потока с монооксидом углерода, диоксидом углерода или смесью монооксида углерода и диоксида углерода включает селективное сжигание водорода.

8. Способ по п.1, в котором упомянутый исходный материал в (а) содержит меньше 5 мас.% углеводородов C_3+ .

9. Способ по п.1, в котором упомянутые условия в (а) являются неокислительными условиями.

10. Способ по п.1, в котором упомянутые условия в (а) включают температуру от примерно 400 до примерно 1200°C, давление от примерно 1 до примерно 1000 кПа и среднечасовую скорость подачи сырья от примерно 0,1 до примерно 1000 ч⁻¹.

11. Способ по п.1, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации в (а) включает по меньшей мере один из молибдена, вольфрама, рения, соединения молибдена, соединения вольфрама и соединения рения на ZSM-5, диоксиде кремния или оксиде алюминия.

12. Способ по п.1, в котором в реакции (б) по меньшей мере часть нафталина в упомянутом первом отходящем потоке гидрокрекируют с получением нормальных и изопарафинов.

13. Способ по п.1, далее включающий выделение из упомянутого первого отходящего потока по меньшей мере одного ароматического углеводорода.

14. Способ по п.13, в котором часть упомянутого первого отходящего потока, остающуюся после выделения по меньшей мере одного ароматического углеводорода, используют в качестве топлива для снабжения теплом упомянутого контактирования (а).

15. Способ по п.1, дополнительно включающий алкилирование по меньшей мере одного ароматического углеводорода в упомянутом первом отходящем потоке алкилирующим агентом.

16. Способ по п.15, в котором упомянутый алкилирующий агент включает этилен, получаемый при упомянутом контактировании (а).

17. Способ по п.15, в котором упомянутый алкилирующий агент включает монооксид углерода и водород или продукт их взаимодействия.

18. Способ превращения метана в более высокомолекулярные углеводороды и водород, включающий

(а) контактирование исходного материала, содержащего метан, с катализатором дегидроциклизации в неокислительных условиях, эффективных для превращения упомянутого метана в ароматические углеводороды, включая нафталин, и получения первого отходящего потока, включающего ароматические углеводороды и водород, при котором упомянутый первый отходящий поток включает по меньшей мере на 5 мас.% ароматических углеводородов больше чем упомянутый исходный материал;

(б) реакцию по меньшей мере части упомянутых ароматических углеводородов из упомянутого первого отходящего потока с по меньшей мере частью водорода из упомянутого первого отходящего потока, причем упомянутую реакцию проводят на

первом участке и получают второй отходящий поток, обладающий пониженным содержанием нафталина в сравнении с упомянутым первым отходящим потоком;

(в) транспортировку по меньшей мере части упомянутого второго отходящего потока на второй участок, удаленный от упомянутого первого участка; и

(г) дегидрогенизацию по меньшей мере части упомянутого второго отходящего потока на упомянутом втором участке с получением водорода и третьего отходящего потока, обладающего повышенным содержанием нафталина в сравнении с упомянутым вторым отходящим потоком; и

(д) реакцию по меньшей мере части водорода из упомянутого первого отходящего потока с монооксидом углерода, диоксидом углерода или смесью монооксида углерода и диоксида углерода с получением дополнительного отходящего потока, включающего воду и углеводород, и возврат по меньшей мере части углеводорода в упомянутом дополнительном отходящем потоке на упомянутое контактирование (а).

19. Способ по п.18, в котором диоксид углерода применяется на стадии (д) и указанный диоксид углерода вводится в процесс в качестве части потока природного газа.

20. Способ по п.19, в котором упомянутый поток природного газа содержит также по меньшей мере часть метана в исходном материале в (а).

21. Способ по п.18, в котором упомянутый дополнительный отходящий поток включает воду и метан, этан или смесь метана и этана.

22. Способ по п.18, в котором монооксид углерода применяется на стадии (д), а упомянутый дополнительный отходящий поток включает один или несколько из парафинов и олефинов с C_2 по C_5 , моноциклических ароматических углеводородов и спиртов с C_1 по C_3 .

23. Способ по п.18, в котором упомянутая реакция по меньшей мере части водорода из упомянутого первого отходящего потока с монооксидом углерода, диоксидом углерода или смесью монооксида углерода и диоксида углерода включает селективное сжигание водорода.

24. Способ по п.18, в котором упомянутый исходный материал в (а) содержит также по меньшей мере один из H_2 , H_2O , CO и CO_2 .

25. Способ по п.18, в котором упомянутый исходный материал в (а) содержит меньше 5 мас.% углеводородов C_3+ .

26. Способ по п.18, в котором упомянутые условия в (а) включают температуру от примерно 400 до примерно 1200°C, давление от примерно 1 до примерно 1000 кПа и среднечасовую скорость подачи сырья от примерно 0,1 до примерно 1000 ч⁻¹.

27. Способ по п.18, в котором упомянутый катализатор дегидроциклизации в (а) включает по меньшей мере один из молибдена, вольфрама, рения, соединения молибдена, соединения вольфрама и соединения рения на ZSM-5, диоксиде кремния или оксиде алюминия.

28. Способ по п.18, далее включающий выделение из упомянутого первого отходящего потока по меньшей мере одного ароматического углеводорода.

29. Способ по п.28, в котором часть упомянутого первого отходящего потока, остающуюся после выделения по меньшей мере одного ароматического углеводорода, используют в качестве топлива для снабжения теплом упомянутого контактирования (а).

30. Способ по п.18, дополнительно включающий алкилирование по меньшей мере одного ароматического углеводорода в упомянутом первом отходящем потоке алкилирующим агентом.

31. Способ по п.30, в котором упомянутый алкилирующий агент включает этилен, получаемый при упомянутом контактировании (а).

32. Способ по п.30, в котором упомянутый алкилирующий агент включает

5

10

15

20

25

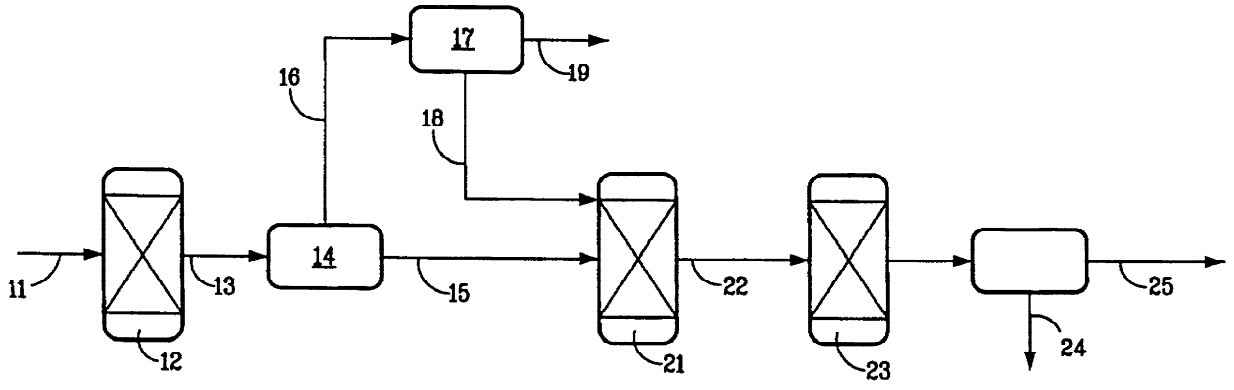
30

35

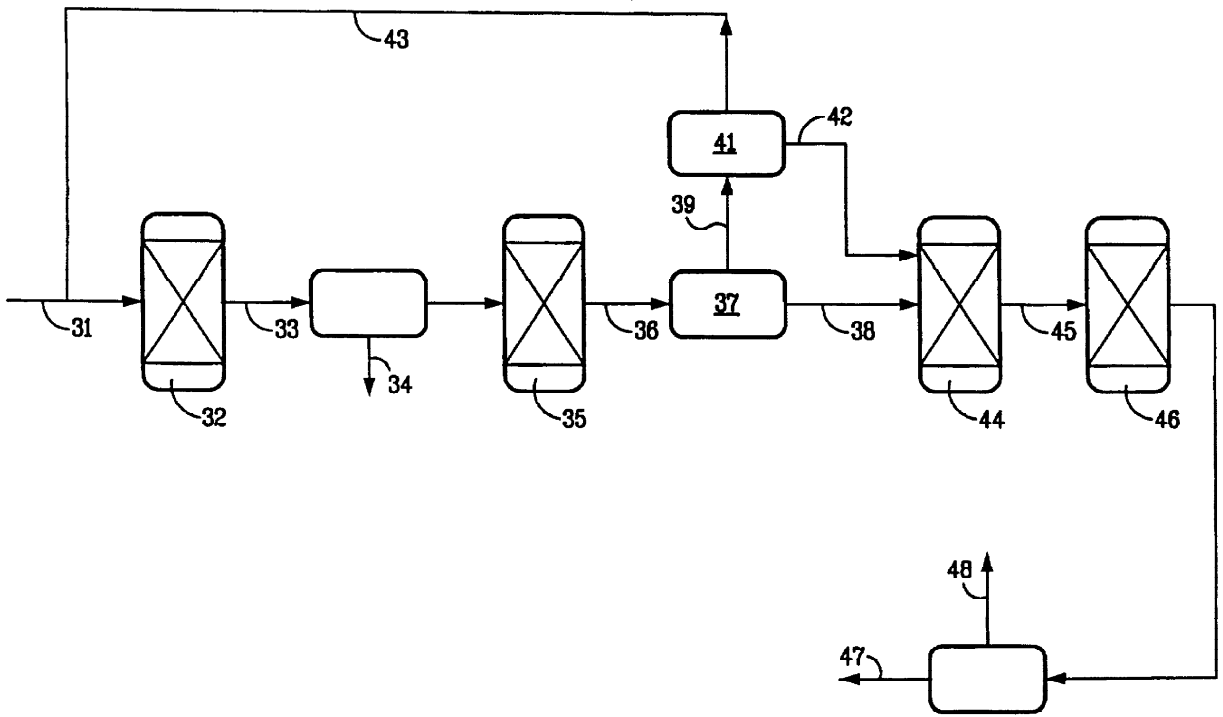
40

45

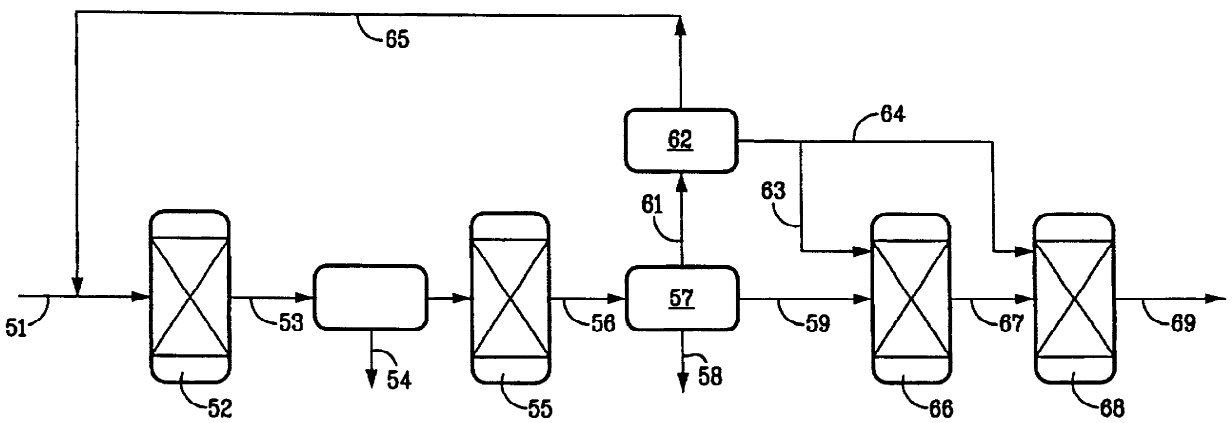
50



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3