

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 020178

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2014.09.30

(51) Int. Cl. C07C 2/76 (2006.01)  
C07C 15/04 (2006.01)

(21) Номер заявки  
201171176

(22) Дата подачи заявки  
2010.03.29

---

(54) СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В АРОМАТИЧЕСКИЕ  
УГЛЕВОДОРОДЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОТДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА И  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ВОДОРОДА В ВОДУ

---

(31) 09157396.4

(56) WO-A1-03084905

(32) 2009.04.06

SOLYMOXI F. ET AL.: "Conversion  
of ethane into benzene on Mo2C/ZSM-5  
catalyst", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL,  
ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL LNKD-  
DOI:10.1016/S0926-860X(97)00260-3, vol. 166, no.  
1, 2 January 1998 (1998-01-02), pages 225-235,  
XP023613553, ISSN: 0926-860X [retrieved on  
1998-01-02], the whole document  
US-A-4899006

(33) EP

(43) 2012.05.30

(86) PCT/EP2010/054092

(87) WO 2010/115747 2010.10.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

Коэльё Тиу Йоана, Панченко  
Александр, Вентинк Аннебарт  
Энгберт, Аренс Зебастиан, Хайдеманн  
Томас (DE)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

---

(57) Изобретение касается способа превращения алифатических углеводородов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода в ароматические углеводороды, включающего следующие ступени: а) превращение потока эдукта Е, который содержит по меньшей мере один алифатический углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, в присутствии катализатора при неокислительных условиях в поток продукта Р, содержащий ароматические углеводороды и водород, и б) электрохимическое отделение по меньшей мере части полученного при превращении водорода из потока продукта Р посредством газонепроницаемой мембранны-электродной сборки, которая содержит по меньшей мере одну селективно проводящую протоны мембрану, а с каждой стороны мембранны, содержащей по меньшей мере один электродный катализатор, причем со стороны ретентата по меньшей мере часть водорода окисляется на анодном катализаторе до протонов, и протоны после пересечении мембранны со стороны пермеата превращаются на анодном катализаторе с кислородом в воду, причем кислород происходит из содержащего кислород потока О, который приводят в контакт со стороной пермеата мембранны.

---

B1

020178

020178  
B1

Способ превращения алифатических углеводородов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, в ароматические углеводороды в присутствии катализатора при неокислительных условиях, причем, по меньшей мере, часть полученного при превращении водорода отделяют электрохимическим способом с помощью мембраноэлектродной сборки, и при этом водород превращается при выработке электрического тока с кислородом в воду.

Ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, этилбензол, стирол, ксиол и нафталин представляют собой ценные промежуточные продукты в химической промышленности, потребность в которых по-прежнему растет. Как правило, их получают в результате каталитического риформинга из лигроина, который в свою очередь получают из нефти. Новые исследования показывают, что мировые запасы нефти сильно ограничены по сравнению с запасами газа. Поэтому получение ароматических углеводородов из эдуктов, которые можно получить из природного газа, представляет и в экономическом смысле интересную альтернативу. Главная составляющая природного газа представляет собой метан.

Возможным путем реакции для получения ароматических углеводородов из алифатических углеводородов является дегидроароматизация (ДГА). Превращение происходит при неокислительных условиях, в частности, при удалении водорода. При ДГА происходит дегидрирование и циклизация алифатических углеводородов в соответствующие ароматические углеводороды и при выделении водорода. При этом из 6 моль метана выходит 1 моль бензола и 9 моль водорода.

Термодинамические исследования показывают, что превращение ограничено положением химического равновесия (D. Wang, J. H. Lunsford und M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997)). Расчеты с учетом компонентов метана, бензола, нафталина и водорода показывают, что количество вещества, получаемого при химическом равновесии для изотермического превращения метана в бензол (и нафталин) при повышающемся давлении и падающей температуре убывает, например, оно составляет при давлении в 1 бар и 750°C около 17%.

Чтобы эффективно использовать непреобразованный метан, что значит, использовать его снова в процессе ДГА, нужно удалить большую часть возникшего в ходе реакции H<sub>2</sub>, так как иначе через H<sub>2</sub> химическое равновесие смещается в сторону метана, и выход ароматических углеводородов уменьшается.

Способ ДГА углеводородов, в частности, природного газа, с отделением H<sub>2</sub> и ароматических углеводородов из образующегося газа и возвращением оставшегося образующегося газа в зону реакции, соответственно новое превращение образующегося газа после удаления водорода и без предшествующего удаления ароматических углеводородов на дальнейшей ступени реакции описан в US 7019184 B2. В качестве методов удаления H<sub>2</sub> названы водородселективные мембранны и адсорбция при переменном давлении. Удаленный водород можно использовать для выработки энергии, например, в камере сгорания или в топливном элементе.

При удалении водорода посредством селективно пропускающих водород мембранны водород проходит через мембранны в виде молекулы H<sub>2</sub>. Скорость диффузии зависит от разности парциального давления водорода между стороной ретентата и пермиата мембранны. На это можно принципиально повлиять тремя различными способами 1) компрессия подаваемого газа, вследствие чего повышается парциальное давление, 2) создание вакуума со стороны пермеата или 3) использование продувочного газа со стороны пермеата мембранны, который уменьшает парциальное давление водорода. Эти методы или предъявляют повышенные требования к механике (варианты 1) и 2)) или предусматривают отделение продувочного газа от водорода. К тому же должны быть в наличии устройства для сжатия и расширения газовой смеси. По кинетическим причинам определенная часть водорода все равно остается в остающейся фракции. Например, пермеат содержит смесь H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, которую получают посредством пропускающей водород полимерной мембранны, обычно 1 молекула CH<sub>4</sub> на 10 молекул H<sub>2</sub>. В случае Pd-мембранны, которая становится селективно пропускающей водород при температуре около 200°C, а своих оптимальных свойств по отделению водорода достигает при температурах от 400 до 500°C, обычно пермеат содержит 1 молекулу CH<sub>4</sub> на 200 молекул H<sub>2</sub>.

При адсорбции при переменном давлении адсорбент в первой фазе процесса подвергают воздействию водородсодержащего потока, причем все компоненты кроме водорода задерживаются посредством адсорбции. Во второй фазе процесса эти компоненты снова высвобождаются посредством снижения давления. В техническом отношении речь идет об очень дорогостоящем процессе, при котором нужно использовать адсорбирующие вещества, и возникает водородсодержащий поток отходов, содержание водорода в котором может достигать более 40%, см. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas Separation-Applications", D.B. Strooky, Elah Strategies, стр. 6, Честерфилд, Миссури, США, 2005 г., издательство Wiley-VCH, Вайнхайм.

Наряду с адсорбцией и применением селективно проводящих водород мембранны, использование так называемого "теплоизолированного кожуха" является обычным способом отделения водорода из смеси газов.

При отделении водорода посредством теплоизолированного кожуха смесь газов охлаждают под давлением от 30 до 50 бар до температур от около -150 до -190°C. Достижение таких низких температур является дорогостоящим. Для того чтобы снова использовать в реакции освобожденную от водорода

смесь, ее нужно снова подогреть до соответствующей температуры реакции, например до 600-1000°C для дегидроароматизации.

Отделение водорода из смеси водорода и метана описано В. Ibeh (International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) стр. 908-914). В ее основе лежит исследование пригодности использования природного газа в качестве газа-носителя для транспортировки водорода через уже имеющуюся для природного газа инфраструктуру, при этом водород после совместной транспортировки с природным газом должен быть отделен от него. В. Ibeh применяет для отделения водорода из водородно-метановой смеси топливный элемент с одной единственной селективно проводящей протоны мембраной и Pt или Pt/Ru-анодными электрокатализаторами. Водородно-метановую смесь подавали в топливный элемент при атмосферном давлении и температуре от 20 до 70°C.

Задача данного изобретения состоит в том, чтобы предоставить способ для получения ароматических углеводородов из алифатических углеводородов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, который бы не имел недостатков способов, известных из уровня техники. Применяемые алифатические углеводороды, а также получаемые при их превращении побочные продукты должны использоваться более эффективно. Способ должен иметь более выгодный энергетический баланс, а также быть менее затратным с точки зрения эксплуатации оборудования.

Задача решается, согласно изобретению, посредством способа превращения алифатических углеводородов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, в ароматические углеводороды, включающего следующие ступени:

а) превращение потока эдукта Е, который содержит по меньшей мере один алифатический углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, в присутствии катализатора при неокислительных условиях в поток продукта Р, содержащий ароматические углеводороды и водород, и

б) электрохимическое отделение по меньшей мере части полученного при превращении водорода из потока продукта Р посредством газонепроницаемой мембраноэлектродной сборки, которая содержит по меньшей мере одну селективно проводящую протоны мембрану и по меньшей мере один электродный катализатор с каждой стороны мембранны, причем со стороны ретентата мембранны по меньшей мере часть водорода окисляется на анодном катализаторе до протонов, а протоны при пересечении мембранны со стороны пермеата на катодном катализаторе превращаются кислородом в воду, причем кислород проходит из содержащего кислород потока О, который приводят в контакт со стороной пермеата мембранны.

Особым преимуществом способа согласно изобретению является электрохимическое отделение образованного водорода из потока продукта Р с одновременным получением электрического тока.

При этом водород сначала не отделяют, как известно из уровня техники, а потом направляют как водород в вырабатывающие электрическую энергию устройства, такие как внешние топливные элементы или газовая турбина, а производство электроэнергии происходит уже при отделении водорода. По сравнению с известными из уровня техники способами, в зависимости от угла зрения, данный способ не нуждается в сепраторе или устройстве для производства энергии из полученного водорода, что уменьшает потери энергии и весовые потери.

Способ согласно изобретению предоставляет, таким образом, возможность экономичного использования применяемого эдукта при одновременном производстве ценных ароматических углеводородов и электрической энергии.

Движущей силой электрохимического отделения водорода является разность потенциалов между обеими сторонами мембранны. Так как отделение не зависит от разности парциального давления между обеими сторонами мембранны, как это происходит при применении обычных селективно проводящих водород мембранны, отделение водорода может быть осуществлено при очень низких давлениях и разнице давления, причем преимущественно полностью отказываются от искусственно создаваемой разницы давления и, в частности, со стороны пермеата и ретентата преобладает одинаковое давление. Таким образом, значительно уменьшаются механические нагрузки, оказываемые на мембранны, что приводит помимо прочего к повышению долговременной стабильности, а также увеличивает выбор материалов, подходящих для изготовления мембранны. Это предоставляет в дальнейшем возможность проводить отделение водорода при более низких давлениях, чем в обычных мембранных и имеет то преимущество, что весь процесс, так называемая ДГА, а также переработка потока продукта Р, могут проводиться при подобных давлениях. Таким образом, можно отказаться от дорогостоящих устройств для сжатия и расширения газового потока.

Электрохимическое отделение по сравнению с отделением водорода посредством теплоизолированного кожуха может быть проведено при более высоких температурах. Температуры, при которых проходит электрохимическое отделение водорода, находятся в области комнатной температуры или выше. Полученные при превращении ароматические углеводороды обычно вымывают после охлаждения потока продукта до температур ниже точки кипения бензола и отделяют посредством газо-жидкостного сепаратора. Так как электрохимическое отделение водорода может быть проведено и при более высоких температурах, не нужно охлаждать поток продукта Р сильнее, чем это необходимо при удалении ароматических углеводородов. По сравнению с теплоизолированным кожухом отсутствуют этапы охлаждения

и нужная для их проведения аппаратура. При возвращении содержащего непреобразованные C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатические углеводороды потока продукта Р в зону реакции поле удаления водорода и ароматических углеводородов, возвращаемый поток продукта Р нужно нагревать значительно меньше, чем при отделении водорода посредством теплоизолированного кожуха. Это экономит энергию.

Pd-мембранные менее подходят для отделения водорода в данном способе, так как они становятся водородопроницаемыми только начиная с температуры в 200°C, так что при таких температурах только очень небольшая часть потока пересекает мембрану. При оптимальной рабочей температуре от 400 до 500°C на Pd-мембране могут происходить нежелательные побочные реакции с находящимися в потоке продукта Р алифатическими углеводородами, что ведет к относительно быстрому коксованиею Pd-мембранны и к соответствующей высокой потребности в регенерации.

Электрохимическое отделение водорода по сравнению с отделением при помощи обычных селективно проводящих водород мембран более эффективно, так что при одинаковой разделяющей способности необходимая площадь мембраны может быть уменьшена, или при неизменной площади мембраны отделяется значительно больше водорода, так что в возвращаемом потоке продукта Р содержание оставшегося водорода заметно меньше. В целом, согласно изобретению, этот способ является значительно менее дорогостоящим с точки зрения эксплуатации аппаратуры.

Ниже приведено подробное описание изобретения.

Превращение потока эдукта Е в поток продукта Р происходит в присутствии катализатора при неокислительных условиях.

При неокислительных условиях в соответствии с изобретением означает относительно ДГА, что концентрация окислителя, такого как кислород или угарный газ в потоке эдукта Е должна быть меньше 5 мас.%, предпочтительно меньше 1 мас.%, особенно предпочтительно меньше 0,1 мас.%. Особенно предпочтительно поток эдукта вообще не содержит кислород. В любом случае предпочтительной является концентрация окислителя в потоке эдукта Е, которая равна или меньше, чем концентрация окислителя в источнике C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов.

В соответствии с изобретением поток эдукта Е содержит по меньшей мере один алифатический углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода.

К ним относится, например, метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, этен, пропен, 1- и 2-бутен, изобутен. В одном из вариантов осуществления изобретения поток эдукта Е содержит по меньшей мере 50 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мол.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, исключительно предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, в частности, по меньшей мере 90 мол.% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов.

Среди алифатических углеводородов особенно предпочтительно применяют насыщенные алканы, в этом случае поток эдукта Е содержит предпочтительно по меньшей мере 50 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 60 мол.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, в особых случаях по меньшей мере 90 мол.% алканов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода.

Среди алканов более предпочтительны метан и этан, особенно метан. В соответствии со способом исполнения этого изобретения поток эдукта Е содержит по меньшей мере 50 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мол.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, исключительно предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, в частности, по меньшей мере 90 мол.% метана.

Предпочтительно в качестве источника C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов использовать природный газ. Обычный состав природного газа выглядит следующим образом: от 75 до 99 мол.% метана, от 0,01 до 15 мол.% этана, от 0,01 до 10 мол.% пропана, до 6 мол.% бутана, до 30 мол.% диоксида углерода, до 30 мол.% сероводорода, до 15 мол.% азота и до 5 мол.% гелия. В способе согласно изобретению природный газ можно посредством применения электрохимического отделения водорода перед применением очистить или обогатить, используя известные специалистам методы. Под очищением понимается, например, удаление имеющегося в составе природного газа сероводорода или диоксида углерода и других нежелательных в последующем процессе соединений.

Содержащиеся в потоке эдукта Е C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатические углеводороды могут происходить и из других источников, например, являются побочными продуктами переработки нефти. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатические углеводороды могут быть также получены регенеративным (например, биогаз) или синтетическим способом (например, синтез Фишера-Тропша).

Если в качестве источника C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов используют биогаз, то тогда поток эдукта Е дополнительно может содержать аммиак, следы низших спиртов и другие, типичные для биогаза, примеси.

В дальнейшем варианте осуществления способа согласно изобретению в качестве потока реагента может быть использован СНГ (сжиженный нефтяной газ). В соответствии с другим вариантом осуществления способа согласно изобретению в качестве потока реагента может быть использован СПГ (сжиженный природный газ).

В поток эдукта Е может быть дополнительно добавлен водород, водяной пар, монооксид углерода, диоксид углерода, азот, а также один или несколько инертных газов.

На ступени а) способа согласно изобретению происходит превращение потока эдукта Е при неокислительных условиях в присутствии катализатора в содержащий ароматические углеводороды поток продукта Р. В случае указанного превращения речь идет о дегидроароматизации, что означает, что содержащиеся в потоке эдукта Е С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-алифатические углеводороды превращаются путем дегидрирования и циклизации в соответствующие ароматические углеводороды, при этом высвобождается водород. Согласно изобретению, ДГА осуществляют в присутствии катализатора. В общем, в качестве катализатора на ступени а) способа согласно изобретению могут использоваться все катализаторы, которые ускоряют ДГА. Обычно катализаторы для ДГА содержат пористый носитель и, по меньшей мере, один нанесенный на него металл. Носитель содержит обычно одно кристаллическое или аморфное неорганическое соединение.

Согласно изобретению катализатор содержит в качестве носителя предпочтительно по меньшей мере один силикат металла. Предпочтительно в качестве носителя применяют алюмосиликаты. Особенно предпочтительно согласно изобретению в качестве носителя применяют цеолит. В случае цеолита речь идет об алюмосиликатах, которые при их производстве обычно получают в натриевой форме. В натриевой форме благодаря замене 4-валентных атомов кремния на 3-валентные атомы алюминия в кристаллической решетке снимается избыточный негативный заряд благодаря ионам натрия. Вместо натрия цеолит может содержать для нейтрализации заряда другие ионы щелочных и/или щелочно-земельных металлов. Согласно изобретению, предпочтительно чтобы катализатор содержал, по меньшей мере, одну структуру из структурного типа пентазила и MWW и особенно предпочтительно из структурного типа MFI, MEL, смешанных структур из MFI и MEL и MWW. Еще более предпочтительно применяют цеолит типа ZSM-5 или MCM-22. Обозначения структурных типов цеолита указаны W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 3. Auflage, Amsterdam 2001. Синтез цеолитов известен специалистам и может быть проведен, например, из щелочного алюмината, щелочного силиката и аморфного SiO<sub>2</sub> при гидротермальных условиях. При этом можно регулировать органические темплатные молекулы, температуру и другие экспериментальные параметры видом образованной системы каналов в цеолите.

Помимо A1 цеолит может содержать другие элементы, такие как Ga, B, Fe или In.

Преимущественно в качестве носителя используют цеолит в H-форме или в форме аммония, в которых цеолит также доступен и в торговле.

При переходе из Na-формы в H-форму содержащиеся в цеолите ионы щелочно-земельных металлов заменяются протонами. Обычным и согласно данному изобретению предпочтительным способом перехода катализатора в H-форму является двухступенчатый процесс, при котором ионы щелочи и ионы щелочно-земельных металлов сначала заменяются ионами аммония. При нагревании цеолита до около 400 - 500°C ионы аммония разлагаются на летучий аммиак и остающиеся в цеолите протоны.

К тому же цеолит обрабатывают NH<sub>4</sub>-содержащей смесью В качестве NH<sub>4</sub>-содержащего компонента NH<sub>4</sub>-содержащей смеси применяют соль аммония, выбранную из группы хлорида аммония, карбоната аммония, гидрокарбоната аммония, нитрата аммония, фосфата аммония, ацетата аммония, гидрофосфата аммония, дигидрофосфата аммония, сульфата аммония и гидросульфата аммония, карбонат аммония, гидрокарбонат аммония. Предпочтительно в качестве NH<sub>4</sub>-содержащего компонента использовать нитрат аммония.

Обработка цеолита NH<sub>4</sub>-содержащей смесью происходит известными, приспособленными для замены аммония в цеолите методами. К ним относятся, например, пропитка, погружение или опрыскивание цеолита солевым раствором аммония, причем раствор обычно используют с избытком. В качестве растворителя используют предпочтительно воду и/или спирты. Как правило, смесь содержит от 1 до 20 мас.% используемых NH<sub>4</sub>-компонентов. Обработка NH<sub>4</sub>-содержащей смесью обычно длится несколько часов или проводится при повышенных температурах. После воздействия NH<sub>4</sub>-содержащей смеси на цеолит, избыточную смесь удаляют, а цеолит промывают. Затем цеолит высушивают несколько часов, обычно от 4 до 20 часов, при температуре от 40 до 150°C. Затем начинают прокаливание цеолита при температурах от 300 до 700°C, предпочтительно от 350 до 650°C, особенно предпочтительно при температурах от 500 до 600°C. Длительность прокаливания составляет обычно от 2 до 24 ч, предпочтительно от 3 до 10 ч, особенно предпочтительно от 4 до 6 ч.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения в качестве носителя используют цеолит, который снова подвергают воздействию NH<sub>4</sub>-содержащей смеси, а потом высушивают. Повторная обработка цеолита NH<sub>4</sub>-содержащей смесью происходит в соответствии с данным описанием.

Имеющийся в продаже цеолит в H-форме обычно уже прошел процесс первичного замещения аммония через обработку NH<sub>4</sub>-содержащей смесью и дальнейшим высушиванием и прокаливанием. Поэтому согласно изобретению полученный в продаже цеолит, находящийся в H-форме может быть использован в качестве носителя, но более предпочтительно подвергнуть его снова воздействию NH<sub>4</sub>-содержащей смеси и, в случае надобности, прокаливанию.

Как правило, катализатор для ДГА содержит, по меньшей мере, один металл. Обычно это металл из групп 3-12 периодической системы (ИЮПАК). Согласно изобретению, катализатор для ДГА предпочтительно содержит по меньшей мере один металл, выбранный из переходных металлов подгрупп 5-11.

Особенно предпочтительно катализатор для ДГА содержит по меньшей мере один металл, выбранный из группы Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Cr, Nb, Ta, Ag и Au. Особенно предпочтительно катализатор для ДГА содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu. Наиболее предпочтительно катализатор для ДГА содержит металл, выбранный из группы Mo, W и Re.

Согласно изобретению, катализатор для ДГА также предпочтительно содержит по меньшей мере один металл в качестве активного компонента и по меньшей мере один другой металл в качестве легирующей добавки. Активный металл согласно изобретению выбирают из Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt. Легирующую добавку согласно изобретению выбирают из группы Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu, V, Zn, Zr и Ga, предпочтительно из группы Fe, Co, Nb, Ta, Ni, Cu и Cr. Согласно изобретению катализатор для ДГА может содержать больше чем один металл в качестве активного элемента и больше чем один металл в качестве легирующей добавки.

По меньшей мере один металл наносят согласно изобретению способом жидкостной (химической) или сухой (химической) обработки на поверхность носителя в соответствии с известными специалистам методами.

Способом жидкостной (химической) обработки металлы наносят в виде водного, органического или органически-водного раствора их солей или комплексов посредством пропитки носителя соответствующим раствором. В качестве растворителя можно также использовать надkritический CO<sub>2</sub>. Пропитку можно осуществлять методом по влагоёмкости, согласно которому пористый объем носителя заполняют одинаковым объемом пропитывающего раствора, и после созревания носитель высыхает. Можно работать и с избыточным количеством раствора, при этом объем этого раствора больше пористого объема носителя. Поэтому носитель смешивается с пропитывающим раствором и достаточно долго находится с ним в контакте. В дальнейшем можно опрыскать носитель раствором соответствующего соединения металла. Есть также другие, известные специалистам методы, как, например, осаждение металлоксодержащих соединений на носителе, напыление металлоксодержащих растворов, пропитка солями. После нанесения по меньшей мере одного металла на носитель, катализатор высушивают при температуре около 80-130°C обычно в течение 4-20 ч в вакууме или на воздухе.

Согласно изобретению металл может наноситься также способом сухой (химической) обработки, например, когда при высоких температурах газообразные карбонилы металлов, такие как Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub> и Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> осаждаются из газовой фазы на носителе. Осаждение соединений карбонилов металлов проводят после прокаливания носителя. Он может также быть в виде тонкого порошка, например, такого как карбид, смешан с носителем.

Согласно изобретению катализатор содержит от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 15 мас.%, особенно предпочтительно от 0,5 до 10 мас.% по меньшей мере одного металла из расчета на общую массу катализатора. Катализатор может содержать только один металл, а также смесь из двух, трех или более металлов. Металлы могут быть нанесены способом жидкостной (химической) обработки вместе в виде раствора или в виде разных растворов друг за другом, с промежуточными фазами сушки между нанесениями.

Металлы могут наноситься также смешанно, это значит часть влажным способом, а часть сухим способом. Между фазами нанесения металлические соединения можно, при необходимости, согласно данному описанию прокаливать.

Согласно изобретению, катализатор может содержать, по меньшей мере, один металл из группы активных компонентов в соединении, по меньшей мере, с одним металлом, выбранным из группы примесей. В этом случае концентрация активных компонентов составляет от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 15 мас.%, особенно предпочтительно от 0,5 до 10 мас.% в каждом случае из расчета на общую массу катализатора. Концентрация примеси в таком случае согласно изобретению составляет 0,1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 0,2 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.% из расчета на общую массу катализатора.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления, катализатор смешивают со связующим веществом. В качестве связующего вещества используют обычные, известные специалистам связующие вещества, такие как содержащие оксид алюминия и/или содержащие кремний связующие вещества. Особенно предпочтительными являются связующие вещества, содержащие кремний; особенно подходят тетрааллоксисилианы, полисилоксаны и коллоидные SiO<sub>2</sub>-рассолы.

Согласно изобретению, после добавления связующего вещества следует этап формовки, во время которого массу, из которой будет изготовлен катализатор, по известной специалистам методике перерабатывают в формованное изделие. Под способом формообразования понимают, например, распыление суспензии, содержащей носитель а) или массу катализатора, распылительную сушку, таблетирование, прессовку во влажном и сухом состоянии и экструзию. Можно также комбинировать два или несколько этих методов. Для придания формы могут использоваться в качестве вспомогательных средств порообразователи и пластификаторы и другие известные специалистам добавки. В качестве пластификаторов могут использоваться такие соединения, которые ведут к улучшению таких свойств, как смесимость, пластичность и реологические свойства. Преимущественно в рамках данного изобретения применяют

органические, особенно гидрофильные полимеры, такие как, например, целлюлоза, производные целлюлозы, такие как метилцеллюлоза, крахмалы, как, например, картофельный крахмал, клей для обоев, акрилаты, поликарилаты полиметакрилаты, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полизобутилен, политетрагидрофуран, полигликолевый эфир, соединения кислот жирного ряда, восковые эмульсии, вода, или смеси из двух или более таких соединений. В качестве порообразователей в рамках данного изобретения понимают, например, диспергируемые, суспендируемые или эмульгируемые в воде или в смеси растворителей соединения, такие как полиалкиленоксиды, полистирол, поликарилат, полиметакрилаты, полиолефины, полиамиды, полизэфиры, углеводы, целлюлоза, производные целлюлозы, как, например, метилцеллюлоза, натуральные волокна сахара, пульпа, графит или смеси из двух или более этих соединений. Порообразователи и пластификаторы удаляют после придания формы предпочтительно благодаря этапам высушивания или прокаливания. Необходимые для этого условия могут быть выведены по аналогии с необходимыми для прокаливания параметрами или они известны специалистам.

В частности, для использования в качестве катализаторов псевдоожиженного слоя, каталитические формованные изделия получают посредством распылительной сушки.

Геометрия получаемых согласно изобретению катализаторов может быть, например, сферической (полой или полной), цилиндрической (полой или полной), кольцеобразной, седлообразной, звездообразной, сотовообразной или таблеткообразной. Кроме того, экструдат может иметь, например, форму жгута, трехдольного и четырехдольного цилиндра, в форме звезды или полого цилиндра. Кроме того, формируемая масса катализатора может быть экструдирована, прокалена, и полученный таким образом экструдат может быть измельчен или переработан в сплит или порошок. Сплит может быть разделен с помощью сита на различные фракции.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, катализатор применяют в виде формованного изделия или как сплит.

Согласно другому варианту осуществления изобретения, катализатор применяют в виде порошка. При этом, порошок катализатора может содержать связующее вещество, а может его и не содержать.

Если катализатор согласно изобретению содержит связующее вещество, то его концентрация составляет от 5 до 80 мас.% из расчета на общую массу катализатора, предпочтительно от 10 до 50 мас.%, особенно предпочтительно от 10 до 30 мас.%.

Можно предпочтительно активировать применяемый для дегидроароматизации C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов катализатор непосредственно перед реакцией.

Активацию проводят с каким-либо C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканом, например этаном, пропаном, бутаном или их смесью, преимущественно бутаном. Активацию проводят при температуре от 250 до 850°C, предпочтительно от 350 до 650°C, при давлении от 0,5 до 5 бар, предпочтительно от 0,5 до 2 бар. Обычная объемная скорость подачи газа при активации составляет от 100 до 4000 h<sup>-1</sup>, предпочтительно от 500 до 200 h<sup>-1</sup>.

Также есть возможность провести активацию, в которой поток эдукта Е уже сам по себе содержит C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкан, или их смесь, или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкан или их смесь добавляют в поток эдукта Е. Активация происходит при температуре от 250 до 650°C, предпочтительно от 350 до 550°C, и при давлении от 0,5 до 5 бар, преимущественно от 0,5 до 2 бар.

В другом варианте осуществления возможно добавление к C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкану еще и водорода.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления данного изобретения катализатор активируется содержащим водород потоком газа, который дополнительно может содержать инертный газ, такой как N<sub>2</sub>, He, Ne и Ar.

Согласно изобретению, дегидроароматизацию C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов осуществляют в присутствии катализатора при температуре от 400 до 1000°C, предпочтительно от 500 до 900°C, более предпочтительно от 600 до 800°C, особенно от 700 до 800°C, при давлении от 0,5 до 100 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 1 до 10 бар, в частности, от 1 до 5 бар. Согласно данному изобретению, превращение происходит при объемной скорости подачи газа от 100 до 10 h<sup>-1</sup>, предпочтительно от 200 до 3000 h<sup>-1</sup>.

Дегидроароматизация C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алифатических углеводородов согласно ступени а) может быть проведена во всех известных из уровня техники типах реакторов. Подходящим реактором может быть реактор с неподвижным катализатором, реактор с радиальным движением потока, трубчатый реактор или кожухотрубный реактор. В таких реакторах катализатор находится в качестве неподвижного слоя в реакционной трубе или в связке реакционных труб. Также катализаторы можно применять в виде кипящего слоя, движущегося слоя или псевдоожиженного слоя в соответствующих приспособленных для этого реакторах, и осуществлять способ согласно изобретению получения ароматических углеводородов с помощью таким образом расположенных катализаторов.

Согласно изобретению, катализатор может применяться неразбавленным или смешанным с инертным материалом. В качестве инертного материала может применяться любой материал, который сохраняет инертность при преобладающих в реакционной зоне условиях. В качестве инертного материала пригоден нелегированный, применяемый для катализатора носитель, а также инертный цеолит, оксид алюминия, диоксид кремния и т.д. Размеры частичек инертного материала являются примерно такими же, как размер частичек катализатора.

Предпочтительно согласно данному изобретению неразбавленный катализатор или катализатор, смешанный с инертным материалом, представляет собой неподвижный, движущийся или псевдоожженный слой. Особенно предпочтительно катализатор или смесь из катализатора и инертного материала представляют собой псевдоожженный слой.

Применяемый при ДГА катализатор, согласно одному варианту осуществления изобретения, постоянно восстанавливают. Восстановление осуществляют обычным, известным специалистам способом. Согласно изобретению регенерация предпочтительно происходит при восстановительных условиях с помощью потока газа, содержащего водород.

Восстановление катализатора происходит при температурах от 600 до 1000°C, особенно предпочтительно от 700 до 900°C и давлениях от 1 бар до 30 бар, предпочтительно от 1 бар до 15 бар и особенно предпочтительно от 1 до 10 бар.

$C_1$ - $C_4$ -алифатические углеводороды при высвобождении водорода превращаются, согласно изобретению, в ароматические углеводороды. Поток продуктов Р содержит, по меньшей мере, один ароматический углеводород из группы бензола, толуола, этилбензола, стирола, ксиола и нафталина. Особенно предпочтительно он содержит бензол и толуол. Кроме того, поток продукта содержит непреобразованные  $C_1$ - $C_4$ -алифатические углеводороды, выделившийся водород или содержащийся в потоке эдукта Е инертный газ, такой как  $N_2$ , He, Ne, Ar, добавленные в поток реагентов вещества, такие как  $H_2$ , а также содержащиеся в потоке эдукта Е примеси.

На ступени б) способа согласно изобретению удаляют по меньшей мере часть содержащегося в потоке продукта Р водорода, электрохимическим способом посредством мембраноэлектродной сборки, причем отделяемый водород в форме протонов пересекает мембрану. Поток продукта Р подводят к одной стороне мембранны. Эту сторону в дальнейшем называют ретентатом. К другой стороне мембранны, называемой в дальнейшем пермеатом, подводят кислородсодержащий поток О. Согласно изобретению мембраноэлектродная сборка содержит по меньшей мере одну селективно проводящую протоны мембрану. Мембрана содержит с каждой стороны по меньшей мере один электродный катализатор. Причем в рамках данного изобретения находящийся со стороны ретентата электродный катализатор обозначен как анодный катализатор, а находящийся со стороны пермеата - как катодный катализатор. Со стороны ретентата водород окисляется на анодном катализаторе до протонов, которые пересекают мембрану, превращаются со стороны пермеата на катодном катализаторе в присутствии кислорода в воду. Основным компонентом данной реакции является кислород. В общей реакции выделяется энергия в виде тепла и посредством промежуточного включения потребителя в виде электрической энергии.

Чтобы обеспечить хороший контакт мембранны с находящимся со стороны ретентата водородом, а со стороны пермеата - кислородом, слои электродов приводят в контакт с барботирующими слоями. Это, например, листы с решетчатой структурой поверхности, состоящей из системы тонких каналов и слоев из пористого материала такого, как ткань или бумага. Совокупность барботирующих слоев и слоев электродов называется газодиффузионным электродом. Благодаря барботирующем слоям отделяемый водород со стороны ретентата, а кислород со стороны пермеата ближе подводится к мембранны и соответствующему электродному катализатору, а также облегчается удаление полученного водорода.

В зависимости от варианта осуществления изобретения, анод можно использовать одновременно как анодный катализатор, а катод одновременно как катодный катализатор. Соответственно для анода и анодного катализатора или катода и катодного катализатора могут использоваться различные материалы.

При изготовлении электродов могут применяться обычные, известные специалистам материалы, например Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Fe, Mn, V, W, карбид вольфрама, Mo, карбид молибдена, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, проводящие электричество формы углерода как сажа, графит и нанотрубки, а также примеси и смеси вышенназванных материалов.

Анод и катод могут быть изготовлены из одного материала или из разных материалов. Анодный катализатор и катодный катализатор могут быть из одного или разных материалов. Особенно предпочтительными в качестве комбинации анод/катод являются Pt/Pt, Pd/Pd, Pt/Pd, Pd/Pt, Ni/Ni, Fe/Fe и Ni/Pt.

В качестве материалов для электродных катализаторов можно использовать обычные, известные специалистам соединения и элементы, которые могут ускорять диссоциацию молекулярного водорода в атомарный водород, и окисление водорода до протонов, а также восстановление кислорода. Подходящими являются, например, Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Mn, V, W, карбид вольфрама, Mo, карбид молибдена d, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, а также сплавы и смеси этих элементов, предпочтительными согласно изобретению являются Pd и Pt. Вышенназванные элементы, пригодные для изготовления электродных катализаторов, могут быть использованы в качестве носителя, при этом предпочтительно в качестве носителя применять углерод.

В соответствии с предпочтительной формой данного изобретения в качестве проводящего материала, содержащего электроды, преимущественно применяют углерод, причем углерод и электродный катализатор наносят предпочтительно на пористый носитель, такой как нетканый материал, ткань или бумагу. Причем углерод можно смешать с катализатором или нанести сначала углерод, а затем катализатор.

Согласно другому варианту осуществления данного изобретения, применяемый как электрод проводящий электричество материал и электродный катализатор наносят прямо на мембранны.

Мембрane придают форму листа или трубы, причем можно применять и известные в технике отде-ления газовых смесей формы, например, в виде пучка труб или пластиин.

Применяемая в изобретении мембраноэлектродная сборка является газонепроницаемой, что означает, что она практически лишена пор, через которые газы в атомарной или молекулярной форме могут попасть с одной стороны этой сборки на другую, она не использует такие механизмы, через которые газы могут неизбирательно пересекать эту сборку, как, например, адсорбция, поры в мембране, диффузия или десорбция.

Непроницаемость мембраноэлектродной сборки обеспечивается газонепроницаемой мембраной, газонепроницаемым электродом и/или газонепроницаемым электродным катализатором. Таким образом, в качестве газонепроницаемого электрода может быть использована тонкая металлическая фольга, например фольга из Pd-, Pd-Ag- или Pd-Cu.

Используемая в изобретении мембрана проводит протоны селективно, что означает, что электроны она не проводит. Согласно изобретению, для изготовления мембран могут использоваться все известные специалистам материалы, из которых можно изготовить селективно проводящую протоны мембрану. К ним принадлежат, например, описанные J. W. Phair und S. P. S.

Badwal in Ionics (2006) 12, стр. 103-115, материалы. Также могут быть применены в качестве селективно проводящих протоны мембранны, используемые в топливных элементах.

Например, могут применяться определенные гетерополикислоты, такие как  $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$ ,  $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$  и  $HSbP_2O_8 \cdot 10H_2O$ ; кислые силикаты, фосфаты, фосфонаты циркония со слоистой структурой, такие как  $K_2ZrSi_3O_9$ , альфа-Zr( $HPO_4$ )<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, гамма-Zr( $PO_4$ )·( $H_2PO_4$ )·2H<sub>2</sub>O, альфа- и гамма-Zr-сульфофенилфосфонат или сульфоарилфосфонат; не слоистые гидраты оксида, как сурьмяная кислота ( $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ ),  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ,  $SnO_2 \cdot nH_2O$  и  $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Кроме того, могут применяться оксикислоты и соли, такие как, например, содержащие сульфатные, селенатные, фосфатные, арсенатные, нитратные группы и т.д. Особенно подходят оксоанионные системы на основе фосфатов или сложных гетерополикислот, такие как полифосфатные стекла, полифосфат алюминия, полифосфат аммония и полифосфатные составы, такие как  $NH_4PO_3/(NH_4)_2SiP_4O_{13}$  и  $NH_4PO_3/TiP_2O_7$ . Кроме того, можно применять оксидные материалы, такие как браунмиллериты, флюориты и фосфаты со структурой апатита, пирохлор-минералы и первовскиты.

Перовскиты имеют основную формулу  $AB_{1-x}M_xO_{3-y}$ , где M является трехвалентным оксидом редкоземельных элементов, который служит в качестве легирующей добавки, а у обозначает отрицательный кислородный баланс в кристаллической решетке оксида первовскита. A может быть выбран из Ce, Zr и Ti. Для A, B и M могут быть выбраны независимо друг от друга различные элементы из соответствующих групп.

Кроме того, можно использовать структурно модифицированное стекло, такое как халцогенидные стекла,  $PbO-SiO_2$ ,  $BaO-SiO_2$  и  $CaO-SiO_2$ .

Другим классом материалов, которые пригодны для изготовления газонепроницаемых и селективно проводящих протоны мембранны, являются полимерные мембранны. Подходящими полимерами являются сульфированные полизетерэтеркетоны (S-ПЭЭК), сульфированные полибензоимидазолы (S-ПБИ) и сульфированные полимеры на основе фторопроизводных углеводородов (NAFION®). Кроме того, могут быть использованы фторированные полисульфокислоты, полимеры на основе стирола, поли(ариленэфир), полимииды и полифосфазены.

Согласно изобретению, в качестве селективно проводящих протоны мембранны предпочтительно использовать вышеназванные полимеры и соединения на основе фосфатов. Особенно предпочтительно использовать мембранны из полибензоимидазола, особенно MEAs, на основе полибензоимидазола и фосфорной кислоты, которые продаются BASF SE под названием Celtec-P®.

При применении полимерных мембранных их рентентат обычно увлажняется от 0,5 до 50 об.% воды. Концентрация может регулироваться через добавление воды в эдукт E, поток продукта P, реакционную зону или через повторное использование освобожденного от водорода и ароматических углеводородов потока продукта P, который содержит уже определенное количество воды. Вода образуется со стороны пермеата, поэтому на этой стороне вода обычно не добавляется.

Также предпочтительно использовать керамические мембранны. Подходящая селективно проводящая протоны керамика описана, с указанием примеров, в Solid State Ionics 125, (1999), 271-278; Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22; Ionics 12, (2006), 103-115; Journal of Power Sources 179 (2008) 92-95; Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127 и Electrochemistry Communications 10 (2008) 1005-1007.

Примером селективно проводящей протоны керамики и оксидов являются  $SrCeO_3$ ,  $BaCeO_3$ ,  $Yb:SrCeO_3$ ,  $Nd:BaCeO_3$ ,  $Gd:BaCeO_3$ ,  $Sm:BaCeO_3$ ,  $BaCaNdO_9$ ,  $Y:BaCeO_3$ ,  $Y:BaZrCeO_3$ , Pr-легированные  $Y:BaCeO_3$ ,  $Gd:BaCeO_3$ ,  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$  (BYC),  $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ ,  $BaCe_{0,9}Nd_{0,10}O_{3-\alpha}$ ,  $CaZr_{0,96}In_{0,04}O_{3-\alpha}$ , ( $\alpha$  обозначает количество дефектов кислорода в формульной единице оксида от типа первовскита); Sr-легированный  $La_3P_3O_9$ , Sr-легированные  $LaPO_4$ ,  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$  (BCY),  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$  (BZY),  $Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{8,73}$  (BCN18),  $(La_{1,95}Ca_{0,05})Zr_2O_{7-\alpha}$ ,  $La_2Ce_2O_7$ ,  $Eu_2Zr_2O_7$ ,  $H_2S/(B_2S_3$  или  $Ga_2S_3)/GeS_2$ ,  $SiS_2$ ,  $As_2S_3$  или  $CsI$ ;  $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\alpha}$  (BCGO); Gd-легированный  $BaCeO_3$ , как  $BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$  (BCY15) и

$\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ ,  $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,0 - 1,0$ ),  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,0-0,2$ ).

Отделение водорода на ступени b) способа согласно изобретению можно проводить при температуре от 20 до 1200°C, предпочтительно от 20 до 800°C, особенно предпочтительно от 20 до 500°C и наиболее предпочтительно от 70 до 250°C. При использовании MEAs на основе полибензимидазола и фосфорной кислоты отделение предпочтительно проводить при температуре от 130 до 200°C.

Отделение водорода на ступени b) способа согласно изобретению осуществляется преимущественно при давлении от 0,5 до 10 бар, предпочтительно от 1 до 6 бар, особенно предпочтительно от 1 до 4 бар. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, разница давления между ретенатом и пермеатом составляет меньше 1 бар, предпочтительно меньше 0,5 бара, особенно предпочтительно отсутствие разницы давления.

Содержащий кислород поток, используемый на ступени b), содержит согласно изобретению по меньшей мере 15 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 20 мол.% кислорода. В предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве содержащего кислород потока О используют воздух или обогащенный кислородом воздух. Воздух обычно используют в неочищенном виде.

Электрохимическое отделение водорода в соответствии со ступенью b) происходит согласно изобретению вне реакционной зоны, в которой проводится ступень a).

Согласно изобретению на ступени b) по меньшей мере часть получаемого при дегидроароматизации водорода отделяется. Предпочтительно отделяется по меньшей мере 30%, особенно предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 70%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 95%, и особенно предпочтительно по меньшей мере 98% водорода.

Отделение содержащегося в потоке продукта Р ароматических углеводородов происходит известным специалистам способом.

Согласно одному варианту осуществления изобретения полученные алифатические углеводороды удаляют между ступенью a) и b) из потока продукта Р. Согласно другому варианту осуществления изобретения, полученные ароматические углеводороды после ступени b) удаляют из потока продукта Р.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения поток продукта Р после отделения ароматических углеводородов и, по меньшей мере, части водорода возвращают в процесс, поток продукта Р вводят в поток эдукта Е или подводят прямо в зону реакции дегидроароматизации. Причем согласно изобретению предпочтительно, чтобы как можно больше водорода перед возвращением потока продукта Р отделялось, так как водород сдвигает химическое равновесие в сторону эдукта. Преимущественно возвращаемый поток продукта Р содержит от 0 до 2 мол.%, предпочтительно от 0 до 1 мол.% водорода. Вышеописанный катализатор на основе дважды обработанного раствором, содержащим  $\text{NH}_4$ , цеолита, и без обычного на сегодняшний день добавления водорода в поток эдукта, имеет длительный период эксплуатации и поэтому особенно подходит в качестве катализатора в реакции дегидроароматизации при возвращении в реакцию очищенного, по возможности, от большей части полученного водорода, потока продукта Р.

Пример.

Применяют мембраноэлектродную сборку с площадью активной поверхности  $5 \text{ см}^2$ , имеющую мембрану на основе наполненного фосфорной кислотой полибензимидазола. Эта мембрана доступна под обозначением Celtec P от BASF Fuel GmbH. В качестве анодов и катодов используют газодиффузионные электроды, которые также доступны под обозначением ELAT в BASF Fuel Cell GmbH. Как катоды, так и электроды содержат соответственно  $1 \text{ мг}/\text{см}^2$  платины. Эксперименты проводили при рабочей температуре 160°C и атмосферном давлении. Газовую смесь предварительно смешали, и она содержала 11, 40 мол.% водорода, 88, 10 мол.% метана, 5000 моль частей на миллион этилена, 100 моль на миллион частей бензола и 50 моль на миллион частей этана. Со стороны катода подводили воздух, а со стороны анода подводили газовую смесь с одинаковой скоростью потока. При различных, но постоянных потоках газа, находящуюся со стороны пермеата газовую смесь анализировали способом газовой хромотографии и измеряли плотность потока. В таблице показано полученное количество водорода и плотность потока, причем количество отделенного водорода указано в % относительно содержания водорода в потоке со стороны анода.

Таблица

Поток к аноду [мл/мин]	Плотность потока [А/см <sup>2</sup> ]	Превращение $\text{H}_2$ [%]
100	0,24	33
200	0,26	20
300	0,27	14
500	0,28	6
1000	0,29	0,2

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения алифатических углеводородов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, в ароматические углеводороды, включающий следующие ступени:

а) превращение потока эдукта Е, который содержит по меньшей мере один алифатический углеводород, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, в присутствии катализатора при неокислительных условиях в поток продукта Р, содержащий ароматические углеводороды и водород, и

б) электрохимическое отделение по меньшей мере части полученного при превращении водорода из потока продукта Р посредством газонепроницаемой мембраноэлектродной сборки, которая содержит по меньшей мере одну селективно проводящую протоны мембрану и по меньшей мере один электродный катализатор с каждой стороны мембраны, причем со стороны ретентата мембранные по меньшей мере часть водорода окисляется на анодном катализаторе до протонов, а протоны при пересечении мембранны со стороны пермеата на катодном катализаторе превращаются кислородом в воду, причем кислород проходит из кислородсодержащего потока О, который приводят в контакт со стороной пермеата мембранны.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что ступень б) осуществляют при температуре от 20 до 1200°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что кислородсодержащий поток О содержит по меньшей мере 15 мол.% кислорода.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что ступень б) осуществляют при давлении от 0,5 до 10 бар.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что в качестве электродов используют газодиффузионные электроды.

