



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102365252 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201080015474. 3

(22) 申请日 2010. 03. 29

(30) 优先权数据

09157396. 4 2009. 04. 06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/054092 2010. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/115747 DE 2010. 10. 14

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·科埃略楚苏 A·潘琴科

A·E·文廷克 S·阿伦茨

T·海德曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 2/76 (2006. 01)

C07C 15/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1179033 A, 1970. 01. 28,

CN 101253142 A, 2008. 08. 27,

WO 03084905 A1, 2003. 10. 06,

许玉琴等. 固定式质子交换膜燃料电池的天然
气重整至情. 《化工学报》. 2004, 第 55 卷第
26-33 页.

杜春慧等. 质子交换膜燃料电池的应用研
究. 《能源研究与信息》. 2002, 第 18 卷 (第 1 期),

审查员 张亚红

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

使天然气反应成芳族化合物同时电化学除去
氢气并使氢气电化学反应成水的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种使具有 1-4 个碳原子的脂族
烃反应成芳族烃的方法, 所述方法包括如下步骤:

a) 在催化剂存在下, 在非氧化条件下使含有至少
一种具有 1-4 个碳原子的脂族烃的反应物料流 E
反应成含有芳族烃和氢气的产物料流 P, 和 b) 借
助包含至少一种选择性质子传导膜和在膜的各侧
至少一种电极催化剂的气密性膜-电极组件从产
物料流 P 中电化学除去至少部分在反应中产生的
氢气, 其中使至少部分氢气在膜的保留物侧在阳
极催化剂上氧化成质子, 并使质子在通过膜之后,
在渗透物侧在阴极催化剂上与氧气反应成水, 其
中氧气源自与膜的渗透物侧接触的含氧料流 O。

1. 一种将具有 1-4 个碳原子的脂族烃转化成芳族烃的方法,其包括以下步骤:
 - a) 在催化剂存在下,在非氧化条件下使包含至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族烃的进料料流 E 反应,以产生包含芳族烃和氢气的产物料流 P,和
 - b) 借助包含至少一种选择性质子传导膜和在膜的各侧至少一种电极催化剂的气密性膜-电极组件从产物料流 P 中电化学除去至少部分在反应中形成的氢气,其中使至少部分氢气在膜的保留物侧在阳极催化剂上氧化成质子,并使质子在通过渗透物侧的膜之后,在阴极催化剂上与氧气反应形成水,其中氧气源自与膜的渗透物侧接触的含氧料流 O,其中在步骤 b) 之后从产物料流 P 中分离出所形成的芳族烃。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在除去至少部分所形成的氢气和芳族烃之后将产物料流 P 再循环至工艺中。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 在 20-1200°C 的温度下进行。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中含氧料流 O 包含至少 15 摩尔 % 氧气。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中将空气用作含氧料流 O。
6. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 在 0.5-10 巴的压力下进行。
7. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 b) 中在保留物侧和渗透物侧上盛行相同压力。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中将选自聚合物膜和陶瓷膜的膜用作选择性质子传导膜。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中将气体扩散电极用作电极。
10. 根据权利要求 1 的方法,其中进料料流 E 包含至少 50 摩尔 % 甲烷。
11. 根据权利要求 1 的方法,其中进料料流 E 源自天然气。

使天然气反应成芳族化合物同时电化学除去氢气并使氢气 电化学反应成水的方法

[0001] 本发明涉及一种在催化剂存在下,在非氧化条件下将具有 1-4 个碳原子的脂族烃转化成芳族烃的方法,其中借助膜-电极组件将至少部分反应中形成的氢气电化学分离出来且使氢气与氧气反应形成水并产生电力。

[0002] 芳族烃如苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲苯和萘是化学工业中重要的中间体且对它们的需求一直在增长。通常而言,它们通过又由石油获得的石脑油的催化重整而获得。最近的研究表明全世界石油储量比天然气储量更为有限。因此,由可从天然气获得的原料制备芳族烃是目前具有经济意义的替代方案。天然气的主要组分通常为甲烷。

[0003] 一个用于由脂族化合物获得芳族化合物的可能反应路线为非氧化的脱氢芳构化(DHAM)。该情况下反应在非氧化条件下,尤其是排除了氧气的条件下进行。在 DHAM 中,脂族烃脱氢并环化形成相应的芳族化合物在释放氢气下进行。1 摩尔苯和 9 摩尔氢气由 6 摩尔甲烷形成。

[0004] 热动力学实验表明反应受平衡位置限制(D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997))。对组分甲烷、苯、萘和氢气的计算表明就甲烷等温转变为苯(和萘)而言平衡转化率随着压力增加和温度降低而降低;在 1 巴和 750°C 下的平衡转化率例如为约 17%。

[0005] 为利用未在反应中有效反应的甲烷,即为了将其再用于 DHAM,应除去包含在反应产物混合物中的大部分 H₂,因为否则的话,反应平衡将由于 H₂ 而不利地向甲烷方向移动,并因此使芳族烃产率较低。

[0006] US 7,019,184B2 描述了一种用于烃,尤其是天然气的 DHAM 的方法,其从产物气体中分离 H₂ 和芳族烃并将残余产物气再循环至反应区,或在除去氢气之后且未在另一反应段中预先除去芳族烃下使产物气体重新反应。作为分离 H₂ 的方法,提及氢气选择性膜和变压吸附。已分离出的氢气例如可用于燃烧室或燃料电池中产生能量。

[0007] 在借助选择性可渗透氢气膜除去氢气的过程中,氢气以 H₂ 分子从膜中迁出。扩散速率取决于膜的保留物侧和渗透物侧之间的氢气的分压差。这原则上受三种不同方法影响:1) 压缩进料气,其结果是分压增加,2) 在渗透物侧产生真空或 3) 在渗透物侧使用吹扫气体,这减少氢气的分压。这些方法机械上费力(选项 1)和 2))或要求从氢气中分离吹扫气体。此外,必须存在适用于气体混合物的压缩和膨胀的装置。就动力学原因而言,保留物中总是保持一定比例的氢气。借助可渗透氢气的聚合物膜获得的 H₂/CH₄ 混合物的渗透物通常基于每 10 分子 H₂ 包含 1 分子 CH₄。在大于约 200°C 下选择性可渗透氢气且在 400-500°C 下达到其最佳分离性能的 Pd 膜的情况下,渗透物通常基于每 200 分子 H₂ 包含 1 分子 CH₄。

[0008] 在变压吸附中,在具有含氢气料流的第一阶段中循环供应吸附剂,其中除了氢气之外的所有组分通过吸收保留。在第二阶段中,再借助减压而解吸附。这在技术上是复杂的方法,其中必须使用吸附剂且形成了氢气含量可能超过 40% 的含氢气的废料流,参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes: Gas

Separation-Applications”, D. B. Strooky, Elah Strategies, 第 6 页, Chesterfield, Missouri, USA, 2005Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

[0009] 除了变压吸附和使用选择性可渗透氢气膜之外,使用“冷箱”也是从气体混合物中分离氢气的常规方法。

[0010] 在借助冷箱除去氢气的过程中,在 30-50 巴的压力下使气体混合物冷却至约 -150°C 至 -190°C 的温度。这些低温的产生是昂贵的。如果将以该方式除去氢气的混合物再用于反应中,则必须将其再加热至合适的反应温度,如 $600-1000^{\circ}\text{C}$,以脱氢芳构化。

[0011] B. Ibeh 等人 (International Journal of Hydrogen Energy 32(2007), 第 908-914 页) 描述了从氢气和甲烷的混合物中分离出氢气。这些作者的起点为检验天然气作为载气在通过现存的天然气运输的基础设施运输氢气中的适用性,其中必须在将这两种气体一起运输之后再从天然气中分离出氢气。B. Ibeh 等人将具有单个质子交换膜和 Pt 或 Pt/Ru 阳极电催化剂的燃料电池用于从氢气 / 甲烷混合物中分离氢气。燃料电池在大气压力和 $20-70^{\circ}\text{C}$ 的温度下具有氢气 / 甲烷混合物。

[0012] 本发明目的为提供一种从具有 1-4 个碳原子的脂族烃中获得芳族烃的方法,其不具有现有技术已知的方法的缺点。应有效利用所用脂族烃以及在反应中所得副产物。该方法应具有非常有利的能量平衡且要求非常低的设备费用。

[0013] 本发明目的通过将具有 1-4 个碳原子的脂族烃转化成芳族烃的方法而实现,其包括以下步骤:

[0014] a) 在催化剂存在下,在非氧化条件下使包含至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族烃的进料料流 E 反应,以产生包含芳族烃和氢气的产物料流 P,和

[0015] b) 借助包含至少一种选择性质子传导膜和在膜的各侧至少一种电极催化剂的气密性膜 - 电极组件从产物料流 P 中电化学除去至少部分在反应中形成的氢气,其中使至少部分氢气在膜的保留物侧在阳极催化剂上氧化成质子,并使质子在通过渗透物侧的膜之后,在阴极催化剂上与氧气反应形成水,其中氧气源自与膜的渗透物侧接触的含氧料流 O。

[0016] 本发明方法的特别优点为从产物料流 P 中电化学除去所形成的氢气,并同时产生电力。

[0017] 如现有技术已知的是,不首先分离氢气,并随后将其作为氢气供至能量产生工艺如外部燃料电池或燃气轮机,但在分离过程中产生能量。与现有技术已知的方法相比,取决于观点,节省了用于从所形成氢气产生能量的分离设备或装置以及与其相关的能量和物质损失。

[0018] 因此,本发明方法提供了对所用原料的经济利用并同时产生了有价值的芳族烃和电能。

[0019] 电化学除去氢气的驱动力为膜两侧之间的势差。如在常用的氢气选择性膜的情况下,因为除去不取决于膜两侧之间的分压差,除去氢气可在非常低的压力和压差下进行,其中优选外部产生的压差完全省去且在渗透物和保留物侧上尤其盛行相同压力。这显著降低了膜上的机械应力,尤其增加了长期稳定性并增加了用于膜的可能材料的选择性。然后,这提供了在比常规膜情况下低的压力下进行氢气除去的机会,且其具有整个方法的优点,即 DHAM 和产物料流 P 的后处理可在相似压力下进行。如此可省去用于气体料流压缩和膨胀的复杂设备。

[0020] 与借助冷箱除去氢气相比,电化学除去可在高温下进行。电化学除去氢气的温度通常为室温或室温以上。通常在将产物料流冷却至低于苯沸点的温度之后清洗反应中所形成的芳族烃并借助气液分离器而分离。因为电化学除去氢气也可在大于此处所需的温度下进行,产物料流 P 不必以比分离芳族烃必需的更大程度冷却。与冷箱相比,节省了为此所需的冷却步骤和设备。当将包含未反应的 C₁-C₄ 芳族化合物的产物料流 P 再循环至反应区时,在除去氢气和芳族烃之后,必须将产物料流 P 加热至比在借助冷箱除去氢气的情况下明显较低的程度。这节省了能量。

[0021] 在本发明方法中 Pd 膜不非常适合于除去氢气,因为它们仅在大于约 200°C 下可渗透氢气,以至于在这些温度下仅可获得非常低的通过膜的流速。然而,在约 400-500°C 的最佳操作温度下,包含在待分离的产物料流 P 中的脂族化合物的不希望次级反应可在 Pd 膜处进行且导致在 Pd 膜上过量碳沉积物的较快速形成以及相对高的再生要求。

[0022] 与借助常规的氢气选择性膜的除去相比,电化学除去氢气明显更为有效且可因此在给定分离产量下减小所需膜面积,或在给定膜面积下分离出明显较多的氢气,以使残留在再循环的产物料流 P 中的氢气含量明显较低。总之,本发明方法因此在设备方面的相关费用较低。

[0023] 在下文中详述本发明。

[0024] 进料料流 E 反应产生产物料流 P 在非氧化条件下,在催化剂存在下进行。

[0025] 就本发明而言,关于 DHAM,非氧化指在进料料流 E 中氧化剂如氧气或氮氧化物的浓度低于 5 重量%,优选低于 1 重量%,特别优选低于 0.1 重量%。进料料流 E 非常特别优选不含氧气。同样特别优选在进料料流 E 中氧化剂的浓度等于或小于 C₁-C₄ 脂族化合物来源中氧化剂的浓度。

[0026] 根据本发明,进料料流 E 包含至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族化合物。这类脂族化合物例如包括甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、乙烯、丙烯、1-和 2-丁烯,异丁烯。在本发明的一个实施方案中,进料料流 E 包含至少 50 摩尔%,优选至少 60 摩尔%,特别优选至少 70 摩尔%,非常特别优选至少 80 摩尔%,尤其是至少 90 摩尔% C₁-C₄ 脂族化合物。

[0027] 在脂族化合物中,特别优选使用饱和链烷烃。进料料流 E 则优选包含至少 50 摩尔%,优选至少 60 摩尔%,特别优选至少 70 摩尔%,非常特别优选至少 80 摩尔%,尤其是至少 90 摩尔%具有 1-4 个碳原子的链烷烃。

[0028] 在链烷烃中,优选甲烷和乙烷,尤其是甲烷。在该本发明实施方案中,进料料流 E 优选包含至少 50 摩尔%,优选至少 60 摩尔%,特别优选至少 70 摩尔%,非常特别优选至少 80 摩尔%,尤其是至少 90 摩尔%甲烷。

[0029] 天然气优选用作 C₁-C₄ 脂族化合物来源。天然气的典型组成如下:75-99 摩尔%甲烷,0.01-15 摩尔%乙烷,0.01-10 摩尔%丙烷,至多 6 摩尔%丁烷,至多 30 摩尔%二氧化碳,至多 30 摩尔%硫化氢,至多 15 摩尔%氮气和至多 5 摩尔%氦气。在用于本发明方法之前,天然气可通过本领域熟练技术人员已知的方法提纯并富集。提纯步骤例如包括除去在随后方法中不希望的且可能存在于天然气中的任何硫化氢或二氧化碳及其它化合物。

[0030] 包含在进料料流 E 中的 C₁-C₄ 脂族化合物也可源自其它来源,例如可在石油的精馏中获得。C₁-C₄ 脂族化合物也可再生(如生物气体)或合成(如 Fischer-Tropsch 合成)产生。

[0031] 如果将生物气体用作 C_1 - C_4 脂族化合物来源,则进料料流 E 可额外包含氨、痕量低级醇和对生物气体典型的其它组分。

[0032] 在本发明的另一实施方案中,LPG(液化石油气)可用作进料料流 E。在本发明方法的另一实施方案中,LNG(液化天然气)可用作进料料流 E。

[0033] 可额外将氢气、料流、一氧化碳、二氧化碳、氮气和一种或多种稀有气体混入进料料流 E。

[0034] 在本发明方法的步骤 a) 中,使进料料流 E 在非氧化条件下,在催化剂存在下反应,以产生包含芳族烃的产物料流 P。该反应为脱氢芳构化,即包含在进料料流 E 中的 C_1 - C_4 脂族化合物脱氢并环化反应,以形成相应的芳族化合物,其中释放氢气。根据本发明,DHAM 在合适催化剂存在下进行。通常而言,可使用在本发明方法的步骤 a) 中催化 DHAM 的所有催化剂。DHAM 催化剂通常包含多孔载体和施加其上的至少一种金属。载体通常包含结晶或无定形的无机化合物。

[0035] 根据本发明,催化剂优选包含至少一种金属硅酸盐作为载体。优选使用铝硅酸盐作为载体。根据本发明非常特别优选使用沸石作为载体。沸石为在其制备中通常以钠形式获得的铝硅酸盐。在 Na 形式中,因为在晶格中 4 价 Si 原子被 3 价 Al 原子替换,存在的过量负电荷由 Na 离子补偿。除了单独的 Na 之外,沸石也可包含其它碱金属和 / 或碱土金属离子以平衡电荷。根据本发明,包含在催化剂中的所述至少一种沸石具有选自结构类型 pentasil 和 MWW 的结构,且特别优选选自结构类型 MFI、MEL、MFI 和 MEL 和 MWW 的混合结构。非常特别优选使用 ZSM-5 或 MCM-22 类型的沸石。沸石结构类型的标记相应于在 W. M. Meier, D. H. Olson and Baerlocher, "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 第 3 版, Amsterdam 2001 中给出的那些。沸石的合成是本领域熟练技术人员已知的且例如可由碱金属铝酸盐、碱金属硅酸盐和无定形 SiO_2 起始,在水热条件下进行。此处,沸石中所形成的通道体系的类型可经由有机模板(template)分子,经由温度和其它实验参数控制。

[0036] 除了 Al 之外,沸石还可包含其它元素如 Ga、B、Fe 或 In。优选用作载体的沸石优选以 H 形式或铵形式使用,其中沸石也是市售可得的。

[0037] 在 Na 形式到 H 形式的转化中,包含在沸石中的碱金属和 / 或碱土金属离子被质子替换。根据本发明优选的用于使催化剂转化成为 H 形式的常规方法为两段法,其中首先使碱金属和 / 或碱土金属离子被铵离子替换。在将沸石加热至约 400-500°C 时,铵离子分解为挥发性氨和保留在沸石中的质子。

[0038] 为此,将沸石用包含 NH_4 的混合物处理。作为包含 NH_4 的混合物的含 NH_4 组分,使用选自如下的铵盐:氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵、磷酸铵、乙酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、硫酸铵和硫酸氢铵。优选将硝酸铵用作含 NH_4 组分。

[0039] 用包含 NH_4 的混合物处理沸石通过已知的适用于沸石的铵交换的方法进行。这些方法例如包括用铵盐溶液浸渍、浸涂或涂覆沸石,其中溶液通常过量使用。作为溶剂,优选使用水和 / 或醇。混合物通常包含 1-20 重量%所用 NH_4 组分。用包含 NH_4 的混合物处理通常经数小时时间且在升高的温度下进行。在包含 NH_4 的混合物已经在沸石上作用之后,可除去过量混合物并可洗涤沸石。随后将沸石在 40-150°C 下干燥数小时,通常 4-20 小时。随后在 300-700°C,优选 350-650°C,特别优选 500-600°C 的温度下煅烧沸石。煅烧时间通常为 2-24 小时,优选 3-10 小时,特别优选 4-6 小时。

[0040] 在本发明的特别优选的实施方案中,将已经又用包含 NH_4 的混合物处理过且随后干燥的沸石用作载体。用包含 NH_4 的混合物再生处理沸石根据上述说明进行。

[0041] 可市售的呈 H 形式的沸石通常通过用包含 NH_4 的混合物处理,随后干燥并煅烧而进行第一次铵交换。因此,根据本发明,市售得到的以 H 形式存在的沸石可用作载体 a),但优选使它们经受用包含 NH_4 的混合物的再生处理和合适的话煅烧。

[0042] DHAM 催化剂通常包含至少一种金属。金属通常选自元素周期表 (IUPAC) 的第 3-12 族。根据本发明,DHAM 催化剂优选包含至少一种选自过渡族 5-11 的过渡金属的金属。DHAM 催化剂特别优选包含至少一种选自 Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Cr、Nb、Ta、Ag 和 Au 的金属。DHAM 催化剂尤其包含至少一种选自 Mo、W、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu 的金属。DHAM 催化剂非常特别优选包含至少一种选自 Mo、W 和 Re 的金属。

[0043] 根据本发明同样优选的是,DHAM 催化剂包含至少一种金属作为活性组分和至少一种其它金属作为掺杂剂。根据本发明,活性组分选自 Mo、W、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt。根据本发明,掺杂剂选自 Cr、Mn、Fe、Co、Nb、Ta、Ni、Cu、V、Zn、Zr 和 Ga,优选选自 Fe、Co、Nb、Ta、Ni、Cu 和 Cr。根据本发明,DHAM 催化剂可包含超过一种金属作为活性组分和超过一种金属作为掺杂剂。它们各自选自活性组分和掺杂剂所指明的金属。催化剂优选包含一种金属作为活性组分,一种或两种金属作为掺杂剂。

[0044] 根据本发明,通过本领域熟练技术人员已知的方法将所述至少一种金属湿化学或干化学施加至载体。

[0045] 在湿化学方法中,将金属以其盐或配合物的水溶液、有机或有机-水溶液的形式通过用相应溶液浸渍载体而施加。超临界的 CO_2 也可用作溶剂。浸渍可通过初始湿度方法进行,其中载体的孔体积充满了大约相等体积的浸渍溶液,且合适的话在老化后将载体干燥。也可使用过量溶液,在该情况下该溶液的体积大于载体的孔体积。此处,将载体与浸渍溶液混合并搅拌足够时间。也可用合适金属化合物的溶液喷雾载体。本领域熟练技术人员已知的其它生产方法,如将金属化合物沉淀在载体上,将包含金属化合物的溶液喷雾其上,溶胶浸渍等也是可行的。在将所述至少一种金属施加至载体之后,通常将催化剂在减压下或在空气中,在约 80-130°C 下干燥 4-20 小时。

[0046] 根据本发明,所述至少一种金属也可通过干化学方法如通过在较高温度下将气态金属羰基化物如 $\text{MO}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 和 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 从气相沉积至载体上而施加。金属羰基化物的沉积在将载体煅烧之后进行。其也可以细粉末如碳化物的形式与载体混合。

[0047] 根据本发明,催化剂在各情况下基于催化剂的总重量包含 0.1-20 重量%,优选 0.2-15 重量%,特别优选 0.5-10 重量%所述至少一种金属。催化剂可仅包含一种金属;它也可包含两种、三种或更多种金属的混合物。金属可通过湿化学方法以一种溶液施加,或以不同溶液连续施加且在单独施加之间具有干燥步骤。金属也可以混合形式施加,即可一部分湿化学,另一部分干化学施加。需要的话,载体可如上所述在金属化合物施加之间煅烧。

[0048] 根据本发明,催化剂可包含至少一种来自活性组分的金属并组合至少一种选择掺杂剂的金属。在该情况下,活性组分的浓度在各情况下基于催化剂的总重量为 0.1-20 重量%,优选 0.2-15 重量%,特别优选 0.5-10 重量%。根据本发明,在该情况下,掺杂剂以基于催化剂的总重量至少 0.1 重量%,优选至少 0.2 重量%,非常特别优选至少 0.5 重量%的

浓度存在于催化剂中。

[0049] 在本发明的另一优选实施方案中,将催化剂与粘合剂混合。合适的粘合剂为本领域技术人员已知的常规粘合剂,如包含氧化铝和 / 或 Si 的粘合剂。特别优选含 Si 的粘合剂,其中四烷氧基硅烷、聚硅氧烷和胶状 SiO₂ 溶胶是特别有用的。

[0050] 根据本发明,粘合剂的加入之后进行成型步骤,在所述成型步骤中可通过本领域技术人员已知的方法将催化剂组合物加工以产生成型体。作为成型方法,可通过举例提及将包含载体 a) 或催化剂组合物的悬浮液喷雾,喷雾干燥,压片,以湿润或干燥态压制并挤出。可将这些方法中的两种或更多种组合。可将辅助剂如造孔剂和糊剂或本领域技术人员已知的其它添加剂用于成型。可能的糊剂为导致混合、捏合和流动性改进的化合物。就本发明而言,它们优选为有机的,尤其是亲水的聚合物如纤维素,纤维素衍生物如甲基纤维素,淀粉如马铃薯淀粉,墙纸粉,丙烯酸化物,聚丙烯酸化物,聚甲基丙烯酸化物,聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,聚异丁烯,聚四氢呋喃,聚甘油醚,脂肪酸化合物,蜡乳化液,水或两种或更多种这些化合物的混合物。作为造孔剂,就本发明而言例如可提及可在水或含水溶剂混合物中分散、悬浮或乳化的化合物,如聚氧化烯,聚苯乙烯,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚烯烃,聚酰胺,聚酯,碳水化合物,纤维素,纤维素衍生物如甲基纤维素,天然糖纤维,纸浆,石墨或两种或更多种这些化合物的混合物。造孔剂和 / 或糊剂优选借助至少一个合适的干燥和 / 或煅烧步骤而从成型后获得的成型体中除去。为此所需的条件可以类似于上文对煅烧所述的参数且本领域技术人员已知的方式选择。

[0051] 特别是对于作为流化床催化剂的用途而言,成型催化剂体借助喷雾干燥而产生。

[0052] 可根据本发明获得的催化剂的几何形状例如可为球形(中空或实心),圆柱形(中空或实心),环形,鞍形,星形,蜂窝状或片状。此外,例如具有棒状,三裂体,四裂体,星形或中空圆柱体形状的挤出物也是可行的。也可将待成型的催化剂组合物挤出,煅烧并将以该方式获得的挤出物挤压并加工以产生压碎的材料或粉末。压碎的材料可分离为各种筛分粒级。

[0053] 在本发明的优选实施方案中,催化剂以成型体或压碎材料使用。

[0054] 在另一优选实施方案中,催化剂以粉末使用。催化剂粉末可包含粘合剂,但也可不含粘合剂。

[0055] 如果本发明催化剂包含粘合剂,则后者以基于催化剂总重量的 5-80 重量%,优选 10-50 重量%,特别优选 10-30 重量%的浓度存在。

[0056] 可能有利的是,在实际反应之前活化用于 C₁-C₄ 脂族化合物的脱氢芳构化的催化剂。

[0057] 该活化可使用 C₁-C₄ 链烷烃如乙烷、丙烷、丁烷或其混合物,优选丁烷而进行。活化在 250-850°C,优选 350-650°C 的温度,以及 0.5-5 巴,优选 0.5-2 巴的压力下进行。活化中 GHSV(气时空速)通常为 100-4000h⁻¹,优选 500-2000h⁻¹。

[0058] 然而,也可通过本身已包含 C₁-C₄ 链烷烃或其混合物的进料料流 E,或通过将 C₁-C₄ 链烷烃或其混合物加入进料料流 E 而进行活化。活化在 250-650°C,优选 350-550°C 的温度,以及 0.5-5 巴,优选 0.5-2 巴的压力下进行。

[0059] 在另一实施方案中,除了 C₁-C₄ 链烷烃之外,也可加入氢气。

[0060] 在本发明的优选实施方案中,催化剂借助包含 H₂ 且可额外包含惰性气体如 N₂、He、

Ne 和 Ar 的气体料流而活化。

[0061] 根据本发明, C_1-C_4 脂族化合物的脱氢芳构化在催化剂存在下, 在 400-1000°C, 优选 500-900°C, 特别优选 600-800°C, 尤其是 700-800°C 的温度下, 在 0.5-100 巴, 优选 1-30 巴, 特别优选 1-10 巴, 尤其是 1-5 巴的压力下进行。根据本发明, 反应以 $100-10000h^{-1}$, 优选 $200-3000h^{-1}$ 的 GHSV (气时空速) 进行。

[0062] 步骤 a) 中 C_1-C_4 脂族化合物的脱氢芳构化原则上可在现有技术已知的所有类型反应器中进行。合适的反应器形式为固定床, 径流式, 管式或壳管式反应器。在这些反应器中, 催化剂以固定床存在于反应管或反应管束中。催化剂同样可作为流化床, 移动床或流动床用于适用于特定床的相应的反应器类型中, 且本发明方法可使用以该形式存在的催化剂进行。

[0063] 根据本发明, 催化剂可未经稀释或与惰性材料混合而使用。惰性材料可为在反应区中盛行的反应条件下为惰性, 即不反应的任何材料。合适的惰性材料尤其为用于催化剂的未掺杂的载体, 但也可惰性沸石、氧化铝、二氧化硅等。惰性材料的粒度在催化剂颗粒粒度范围内。

[0064] 根据本发明, 未经稀释的催化或与惰性材料混合的催化剂优选以固定床, 移动床或流化床存在。催化剂或催化剂与惰性材料的混合物特别优选以流化床存在。

[0065] 在本发明的一个实施方案中, 将用于 DHAM 的催化剂定期再生。再生可通过本领域熟练技术人员已知的常规方法进行。根据本发明, 再生优选在减压条件下借助包含氢气的气体料流而进行。

[0066] 再生在 600-1000°C, 特别优选 700-900°C 的温度以及 1-30 巴, 优选 1-15 巴, 特别优选 1-10 巴的压力下进行。

[0067] 根据本发明, 将 C_1-C_4 脂族化合物转化成芳族化合物并释放 H_2 。因此, 产物料流 P 包含至少一种选自苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲苯和萘的芳族烃。该料流特别优选包含苯和甲苯。产物料流进一步包含未反应的 C_1-C_4 脂族化合物, 已形成的氢气和包含在进料料流 E 中的惰性气体如 N_2 、He、Ne、Ar, 已加入进料料流 E 中的物质如 H_2 , 以及原存在于进料料流 E 中的杂质。

[0068] 在本发明方法的步骤 b) 中, 将至少部分包含在产物料流 P 中的氢气借助气密性的膜-电极组件 (MEA) 电化学分离出来, 其中待分离的氢气以质子形式输送通过膜。将产物料流 P 沿膜的一侧传输。该侧将在下文中被称作保留物侧。将含氧料流 O 沿膜的另一侧传输, 该侧在下文中被称作渗透物侧。根据本发明, MEA 具有至少一种选择性质子传导膜。膜在各侧具有至少一种电极催化剂; 在本发明说明书中, 位于保留物侧的电极催化剂将被称作阳极催化剂, 且位于渗透物侧的电极催化剂将被称作阴极催化剂。在保留物侧, 氢气在阳极催化剂上氧化成质子, 这些质子通过膜并在渗透物侧在阴极催化剂上与氧气反应形成水。驱动力为氧气的还原。在整个反应中, 能量以热的形式, 以及通过连接负载而以电能的形式释放。

[0069] 为确保膜与存在于保留物侧上的氢气和渗透物侧的氧气的良好接触, 电极层通常配有气体扩散层。它们例如为具有栅格状表面结构的板或细通道体系或多孔材料层如无纺布、织造织物或纸张。气体扩散层和电极层的整体通常被称作气体扩散电极 (GDE)。气体扩散层将保留物侧上的待分离的氢气和渗透物侧上的氧气传输至接近膜和各电极催化剂并

帮助所形成的氢气的向外输送。

[0070] 取决于本发明实施方案,阳极也可同时用作阳极催化剂,且阴极也可同时用作阴极催化剂。然而,也可将不同材料用于阳极和阳极催化剂以及阴极和阴极催化剂。

[0071] 为生产电极,可使用本领域熟练技术人员已知的常规材料,如 Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Ru, Co, Cr, Fe, Mn, V, W, 碳化钨, Mo, 碳化钼, Zr, Rh, Ag, Ir, Au, Re, Y, Nb, 碳的导电形式如碳黑、石墨和纳米管,以及上述元素的合金和混合物。

[0072] 阳极和阴极可由相同材料或不同材料制得。阳极催化剂和阴极催化剂可选自相同或不同材料。特别优选阳极 / 阴极组合 Pt/Pt、Pd/Pd、Pt/Pd、Pd/Pt、Ni/Ni、Fe/Fe 和 Ni/Pt。

[0073] 作为电极催化剂材料,可以使用本领域技术人员已知可催化分子氢离解为原子氢以及将氢氧化成质子并还原氧的常用化合物和元素。合适的材料例如为 Pd、Pt、Cu、Ni、Fe、Ru、Co、Cr、Mn、V、W、碳化钨、Mo、碳化钼、Zr、Rh、Ag、Ir、Au、Re、Y、Nb 及其合金和混合物,其中根据本发明优选 Pd 和 Pt。上文作为电极催化剂材料提及的元素和化合物也可以负载形式存在,优选使用碳作为载体。

[0074] 在本发明的优选实施方案中,特别优选将碳用作包含导电材料的电极。此处,优选将碳和电极催化剂施加至多孔载体,如无纺布、织造织物或纸上。碳可作为与催化剂的混合物施加,或者可首先施加碳,催化剂可随后施加。

[0075] 在本发明的另一实施方案中,将用作电极的导电材料和电极催化剂直接施加至膜。

[0076] 优选将膜构造成层板或管,其中可使用由现有技术已知用于气体混合物分级的常规膜排列,如管束膜或插入片膜。

[0077] 根据本发明使用的 MEA 为气密的,即该 MEA 事实上不具有使得原子或分子形式的气体可从 MEA 的一侧到达另一侧孔隙率,该 MEA 也不具有使得气体可例如借助吸附、在膜中溶解、扩散和解吸而选择性通过 MEA 的机制。

[0078] 膜 - 电极组件 (MEA) 的不渗透性可通过气密膜、气密电极和 / 或气密电极催化剂来确保。因此,例如可将薄金属箔,如 Pd、Pd-Ag 或 Pd-Cu 箔用作气密电极。

[0079] 根据本发明使用的膜选择性传导质子,这尤其意味着其不是电子导体。根据本发明,所有本领域技术人员已知可形成质子传导膜的材料可用于膜。这些例如包括 J. W. Phair 和 S. P. S. Badwal, Ionics (2006) 12, 第 103-115 页所述的材料。根据本发明也可使用由燃料电池技术已知的选择性质子传导膜。

[0080] 还可以例如使用特定的杂多酸,如 $H_3Sb_3B_2O_{14} \cdot 10H_2O$ 、 $H_2Ti_4O_9 \cdot 12H_2O$ 和 $HSbP_2O_8 \cdot 10H_2O$; 具有层状结构的酸性锆硅酸盐、磷酸盐和膦酸盐,如 $K_2ZrSi_3O_9$ 、 $K_2ZrSi_3O_9$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 、 $\gamma-Zr(PO_4)-(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ 、 $\alpha-$ 和 $\gamma-Zr-$ 磺苯基膦酸酯或磺芳基膦酸酯,不具有层状结构的氧化物水合物,如锑酸 ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$)、 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 、 $SnO_2 \cdot nH_2O$ 和 $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 。此外,还可以使用含氧酸和盐,其例如包括硫酸根、硒酸根、磷酸根、砷酸根、硝酸根等。特别可使用基于磷酸盐或配位杂多酸的含氧阴离子体系,如多磷酸盐玻璃、多磷酸铝、多磷酸胺和多磷酸盐组合物,如 $NH_4PO_3/(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ 和 NH_4PO_3/TiP_2O_7 。还可以使用氧化物材料,如钙铁石、萤石和具有磷灰石结构的磷酸盐,烧绿石材料和钙钛矿。

[0081] 钙钛矿具有如下基础式： $AB_{1-x}M_xO_{3-y}$ ，其中M为用作掺杂剂的三价稀土金属且y为钙钛矿氧化物晶格中缺氧率。A例如可选自Mg、Ca、Sr和Ba。B尤其可选自Ce、Zr和Ti。对于A、B和M，也可独立地选自来自各组的各种元素。

[0082] 也可使用结构改性的玻璃，如硫属玻璃、PbO-SiO₂、BaO-SiO₂和CaO-SiO₂。

[0083] 适用于制备气密且选择性质子传导膜的其它类材料为聚合物膜。合适的聚合物为磺化聚醚醚酮(S-PEEK)、磺化聚苯并咪唑(S-PBI)和磺化氟化烃聚合物(NAFION[®])。还可以使用全氟化聚磺酸，基于苯乙烯的聚合物，聚(亚芳基醚)、聚酰亚胺和聚磷腈。

[0084] 根据本发明，优选将上述聚合物和基于磷酸盐的化合物用作选择性质子传导膜用材料。非常特别优选使用包含聚苯并咪唑的膜，尤其是基于聚苯并咪唑和磷酸的MEA，其例如由BASF SE以**Celtec-P[®]**销售。

[0085] 当使用聚合物膜时，它们通常通过在保留物侧存在约0.5-50体积%水而润湿。浓度可如下设定：通过向进料料流E、产物料流P、反应区加入水或通过再循环产物料流P，该产物料流P已经不含H₂和芳族化合物且已经由于其先前通过工艺而含有一定量水。水在渗透物侧形成，因此其可用于不在此侧引入水。

[0086] 同样优选使用陶瓷膜。合适的质子传导陶瓷例如描述于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和Electrochemistry Communications 10(2008)1005-1007。

[0087] 质子传导陶瓷和氧化物的实例为SrCeO₃、BaCeO₃、Yb: SrCeO₃、Nd: BaCeO₃、Gd: BaCeO₃、Sm: BaCeO₃、BaCaNdO₉、Y: BaCeO₃、Y: BaZrCeO₃、Pr-掺杂的Y: BaCeO₃、Gd: BaCeO₃、BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}(BYC)、SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}、BaCe_{0.9}Nd_{0.10}O_{3-a}、CaZr_{0.96}In_{0.04}O_{3-a}、(a是指基于每个钙钛矿型氧化物通式单元的氧空缺); Sr-掺杂的La₃P₃O₉、Sr-掺杂的LaPO₄、BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-a}(BCY)、BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-a}(BZY)、Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}(BCN18)、(La_{1.95}Ca_{0.05})Zr₂O_{7-a}、La₂Ce₂O₇、Eu₂Zr₂O₇、H₂S/(B₂S₃或Ga₂S₃)/GeS₂、SiS₂、As₂S₃或CsI; BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-a}(BCGO); Gd-掺杂的BaCeO₃，如BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-a}(BCY15)和BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-a}、xAl₂O₃(1-x)SiO₂(x = 0.0-1.0)、SnP₂O₇、Sn_{1-x}In_xP₂O₇(x = 0.0-0.2)。

[0088] 在本发明方法的步骤b)中除去氢气可在20-1200℃，优选20-800℃，特别优选20-500℃，非常特别优选70-250℃的温度下进行。当使用基于聚苯并咪唑和磷酸的MEA时，优选在130-200℃下进行分离。在本发明方法的步骤b)中除去氢气优选在0.5-10巴，更优选1-6巴，特别优选1-4巴的压力下进行。在本发明的优选实施方案中，保留物侧和渗透物侧的压力差小于1巴，优选小于0.5巴，特别优选不存在压力差。

[0089] 根据本发明，用于步骤b)的含氧料流包含至少15mol%，优选至少20mol%氧气。在优选实施方案中，将空气或富含氧气的空气用作含氧料流O。空气通常以未纯化形式使用。

[0090] 根据本发明，在步骤b)中电化学除去氢气在其中进行步骤b)的反应区外进行。

[0091] 根据本发明，在步骤b)中分离出在DHAM中形成的至少部分氢气。优选分离至少30%，特别优选至少50%，特别优选至少70%，非常特别优选至少95%，尤其是至少98%。

[0092] 除去包含在产物料流P中的芳族烃通过本领域技术人员已知的方法进行。

[0093] 在一个实施方案中，在步骤a)和b)之间从产物料流P中分离出所形成的芳族烃。

在本发明的另一实施方案中,在步骤 b) 之后从产物料流 P 中分离出所形成的芳族烃。

[0094] 在本发明的特别优选的实施方案中,在除去芳族烃和至少部分氢气之后,将产物料流 P 再循环至工艺;将产物料流 P 或者再循环至进料料流 E 或直接再循环至用于 DHAM 的反应区。根据本发明优选的是,在再循环之前尽可能多的分离出氢气,因为氢气会使 DHAM 中的反应平衡向原料侧移动。再循环产物料流 P 优选包含 0-2mol%,更优选 0-1mol% 氢气。已经用 NH₄ 溶液处理两次的上述基于沸石的催化剂即使不加入氢气也具有长寿命(这在现有技术中是常见的),因此当在分离出高比例的氢气之后将产物料流 P 再循环时,所述催化剂特别适合用作 DHAM 催化剂。

[0095] 实施例 1:

[0096] 使用具有 5cm² 的活化面积,且具有基于聚苯并咪唑并充满磷酸的膜的膜-电极组件。该膜可以商品名 Celtec P[®] 得自 BASF Fuel Cell GmbH。可将可以商品名 ELAT[®] 同样得自 BASF Fuel Cell GmbH 的气体扩散电极用于阳极和阴极。阳极和阴极各包含 1mg/cm² 铂。实验在 160°C 的操作温度和大气压力下进行。为了分离实验,将气体混合物预混合,且该混合物包含 11.40 摩尔%氢气,88.10 摩尔%甲烷,5000 摩尔 ppm 乙烯,100 摩尔 ppm 苯和 50 摩尔 ppm 乙烷。空气沿阴极侧输送,气体混合物沿阳极侧输送,其各自以相同流速。在不同气流在各情况下保持恒定下,将在渗透物侧获得的气体混合物通过气相色谱法分析并测量气流密度。表 1 显示了所达到的氢气转化率和气流密度,其中 H₂ 转化率指以基于包含在阳极气流中的氢气的%分离的 H₂ 的量。

[0097] 表 1

[0098]

阳极流速 [ml/min]	气流密度 [A/cm ²]	H ₂ 转化率 [%]
100	0.24	33
200	0.26	20
300	0.27	14
500	0.28	6
1000	0.29	0.2