



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 119 470** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 07 C 2/16, 15/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97102874/04, 27.02.1997

(46) Дата публикации: 27.09.1998

(56) Ссылки: US 4487984 A, 11.12.84. SU 1181532 A, 23.09.85. US 4086289 A, 25.04.78. US 5001295 A, 19.03.91.

(71) Заявитель:

Конструкторско-технологический институт каталитических и адсорбционных процессов на цеолитах "Цеосит" СО РАН

(72) Изобретатель: Мысов В.М., Ионе К.Г.

(73) Патентообладатель:

Конструкторско-технологический институт каталитических и адсорбционных процессов на цеолитах "Цеосит" СО РАН

(54) СПОСОБ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СИНТЕЗ-ГАЗОМ

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность: ароматические углеводороды алкилируют синтез-газом двумя способами. 1. Тoluол и синтез-газ в газовой фазе контактируют с катализатором, содержащим цеолит типа ZSM-5 или типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, и металлоксидный компонент, содержащий, мас. %: ZnO 65 - 70, Cr₂O₃ 29 - 34, W₂O₅ 1 при массовом соотношении цеолита и металлоксидного компонента, равном 30 - 70 и 70 - 30 соответственно, при 380 - 480°C,

объемной скорости подачи синтез-газа 700 - 6000 ч⁻¹. Часть газового потока после отделения сконденсировавшихся продуктов реакции подают на рецикл. 2. Смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа контактирует в указанных условиях с катализатором, который может содержать кроме вышеописанных цеолитов цеолит типа ZSM-12. В результате увеличивается селективность процесса по диметилнафталинам, и/или п-ксилолу, и п-этилтолуолу. 2 с. и 5 з.п.ф.-лы, 2 табл.

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 119 470** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 2/16, 15/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97102874/04, 27.02.1997

(46) Date of publication: 27.09.1998

(71) Applicant:

**Konstruktorsko-tehnologicheskij institut
kataliticheskikh i adsorbtsionnykh
protseessov na tseolitakh "Tseosit" SO RAN**

(72) Inventor: **Mysov V.M.,
Ione K.G.**

(73) Proprietor:

**Konstruktorsko-tehnologicheskij institut
kataliticheskikh i adsorbtsionnykh
protseessov na tseolitakh "Tseosit" SO RAN**

(54) **METHOD OF SYNTHESIS-GAS ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical syntheses.
SUBSTANCE: toluene and synthesis-gas in gas phase are brought into contact with catalyst containing zeolite of ZSM-5 type or ZSM-5 modified by silicon and magnesium compounds and metal oxide component containing 65-70% zinc oxide, 29-34% chromium oxide, and 1% tungsten oxide at zeolite/metal oxide ratio (30- 70):(70-30), at temperature 380-480 C, and synthesis-gas supply rate from 700 to

6000 h⁻¹. A part of gas stream, after condensed reaction products are separated, is recycled. Toluene/2-methylnaphthalene/synthesis-gas mixture is brought into contact with catalyst that, along with above-indicated components, ZSM-12-type zeolite under above-indicated conditions. EFFECT: increased selectivity in respect to dimethylnaphthalenes, and/or p-xylene, and p-ethyltoluene. 7 cl, 2 tbl, 12 ex

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1

Изобретение относится к органической химии, а именно к способам получения циклических углеводородов и, в частности, к способу получения параксилола, параэтилтолуола и диметилнафталинов путем каталитической конверсии толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа.

Алкилароматические углеводороды находят широкое применение в химической промышленности в качестве растворителей и как полупродукты для органических синтезов. Например, параксилол используется для производства терефталевой кислоты, которая применяется в синтезе диметилтерефталата и различных синтетических волокон, таких как дакрон и других; параэтилтолуол необходим для производства метилстирола, а из 2,6-диметилнафталина получают 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту, используемую в производстве полиэфиров и полиамидов. Основным источником сырья для получения в промышленности алкилароматических углеводородов могут быть коксохимические и металлургические предприятия, производящие бензол, толуол и метилнафталины в качестве вторичных продуктов, а также имеющие в больших количествах CO- и H₂-содержащие топливные газы (коксовый, доменный газ и газы ферросплавных производств).

Известны способы получения алкилароматических углеводородов из различного органического сырья в присутствии катализаторов на основе кристаллических алюмосиликатов (патент США N 4086289, кл. С 07 С 3/52, 1978; патент США N 5001295, кл. С 07 С 2/66, 1991; патент США N 4487984, кл. С 07 С 1/00, 1984, [1-3]).

Смеси толуола и синтез-газа (сокр. СГ) превращают в ксилолы на катализаторе, состоящем из цеолита KX (или K-13X) и хромита цинка (Zn 0311 или Zn 0312). Температура процесса составляет 250-650 °С, давление от атмосферного до 1050 атм (патент США N 4086289, кл. С 07 С 3/52, 1978 [1]). Недостатками этого способа являются низкие селективность и выход п-ксилола.

Способов алкилирования нафталиновых углеводородов (далее нафталинов) синтез-газом не было обнаружено в научно-технической и патентной литературе. Поэтому в качестве аналога приводим способ получения диалкилнафталинов, в частности, диметилнафталинов путем алкилирования 2-алкилнафталина, в частности, 2-метилнафталина алифатическими С₂-С₅ спиртами, в частности метанолом (патент США N 5001295, кл. С 07 С 2/66, 1991 [2]). Согласно данному способу, в качестве катализатора был использован цеолит H-ZSM-5 (10 см³), предварительно прокаленный непосредственно в реакторе при 450 °С в течение 3-х часов в потоке воздуха. Процесс алкилирования 2-метилнафталина (сокр. 2-МН) метанолом осуществляют при атмосферном давлении, температуре 270-500 °С, весовых скоростях подачи в реактор - 4 г/ч 2-МН и 4 г/ч метанола. В результате протекающих реакций на выходе из реактора получают нафталин, метилнафталины (МН), этилнафталины (ЭН), диметилнафталины (ДМН) и триметилнафталины (ТМН). Селективность

катализатора по ДМН составляла в зависимости от температуры процесса от 69 до 87% при полной конверсии 2-МН от 1 до 19%.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения ксилолов (сокр. КС) и этилтолуолов (сокр. ЭТ) из алкилароматических углеводородов путем их алкилирования смесью Н₂, СО (СО₂) на каталитических системах, состоящих из металлоксидного компонента (оксиды меди, цинка и алюминия или хрома) и алюмосиликата в кристаллической или аморфной форме (патент США N 4487984, кл. С 07 С 1/00, 1984, [3]). Согласно выбранному прототипу процесс проводят при температуре 200-400 °С, давлении 1-200 атм и мольных отношениях Н₂/СО и СО₂/СО, равных 1-5 и 0,01-1 соответственно.

Основным недостатком прототипа является низкая селективность катализатора по образующимся п-ксилолу и п-этилтолуолу при невысокой конверсии толуола и СО (СО₂), а также отсутствие примеров по получению диметилнафталинов.

Задачей настоящего изобретения является увеличение селективности процесса по диметилнафталинам и/или п-ксилолу, п-этилтолуолу при алкилировании 2-метилнафталина и/или толуола синтез-газом при высокой конверсии исходного сырья.

Поставленная задача решается двумя вариантами способа.

1. Способом алкилирования ароматических углеводородов синтез-газом путем контактирования исходного сырья - толуола и синтез-газа - в газовой фазе с катализатором, содержащим кристаллический алюмосиликат и металлоксидный компонент, при повышенной температуре и избыточном давлении, в качестве кристаллического алюмосиликата используют цеолит типа ZSM-5 или типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, а металлоксидный компонент содержит, мас. %: ZnO - 65,70; Cr₂O₃ - 29-34; W₂O₅ -1, при массовом соотношении цеолита и металлоксидного компонента в катализаторе, равном 30 - 70 и 70 - 30 соответственно, процесс проводят при температуре 380-480 °С и объемной скорости подачи синтез-газа 700-6000 ч⁻¹ в проточно-циркуляционной системе с охлаждением газового потока после реактора, отделением сконденсировавшихся продуктов реакции и подачей части газового потока на рецикл.

Задача решается также тем, что весовая скорость подачи толуола составляет 0,8-2,8 ч⁻¹.

Задача решается также тем, что модифицированный цеолит типа ZSM-5 содержит соединения кремния и магния 1-3 и 4-15 мас.% соответственно.

2. Способом алкилирования ароматических углеводородов синтез-газом путем контактирования исходного сырья в газовой фазе с катализатором, содержащим кристаллический алюмосиликат и металлоксидный компонент, при повышенной температуре и избыточном давлении, в качестве исходного сырья используют смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа, а в

качестве кристаллического алюмосиликата применяют цеолит типа ZSM-5 или типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, или цеолит типа ZSM-12, а металлоксидный компонент содержит, мас. %: ZnO - 65,70; Cr₂O₃ - 29-34; W₂O₅ - 1, при массовом соотношении цеолита и металлоксидного компонента в катализаторе, равном 30 - 70 и 70 - 30 соответственно, процесс проводят при температуре 380-480 °С и объемной скорости подачи синтез-газа 700-6000 ч⁻¹ в проточно-циркуляционной системе с охлаждением газового потока после реактора, отделением сконденсировавшихся продуктов реакции и подачей части газового потока на рецикл.

Задача решается также тем, что весовая скорость подачи толуола составляет 0,8-2,8 ч⁻¹.

Задача решается также тем, что весовая скорость подачи 2-метилнафталина составляет 0,04-0,07 ч⁻¹.

Задача решается также тем, что модифицированный цеолит типа ZSM-5 содержит соединения кремния и магния 1-3 и 4-15 мас. % соответственно.

Отличительными признаками изобретения являются: а) в способе используют катализатор, в состав которого входит в качестве кристаллического алюмосиликата высококремнеземистый цеолит типа ZSM-5 или цеолит типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, или цеолит типа ZSM-12.

б) в качестве металлоксидного компонента используют композицию оксидов металлов состава, мас. %:

ZnO : Cr₂O₃ : W₂O₅ = (65-70) : (29-34) : 1,

в) процесс проводят в проточно-циркуляционной системе с охлаждением готового потока после реактора, отделением сконденсировавшихся продуктов реакции и подачей части газового потока на рецикл,

г) массовое отношение цеолита к металлоксидному компоненту в катализаторе равно 30-70/70-30,

д) процесс проводят при температуре 380-480 °С, весовой скорости подачи толуола 0,8-2,8 ч⁻¹, весовой скорости подачи 2-метилнафталина 0,04-0,07 ч⁻¹ и объемной скорости подачи синтез-газа 700-6000 ч⁻¹,

е) цеолит типа ZSM-5 содержит соединения кремния и магния 1-3 и 4-15 мас. % соответственно.

Использование металлоксидного компонента катализатора позволяет синтезировать метанол из газовых смесей, содержащих СО, СО₂ и Н₂, который на цеолитном компоненте катализатора алкилирует бензольное кольцо толуола с образованием ксилолов или нафталиновое кольцо 2-метилнафталина с образованием диметилнафталинов. Помимо выполнения функции алкилирующего агента метанол легко превращается в диметиловый эфир и далее в этилен, обладающий высокой реакционной способностью в реакциях алкилирования бензольного кольца. В результате взаимодействия толуола с этиленом на кислотных центрах цеолита образуются этилтолуолы. Применение в качестве цеолитного компонента

высококремнеземистого цеолита типа ZSM-5, имеющего размеры каналов, в которых протекают реакции алкилирования, соизмеримые с размерами ксилолов и этилтолуолов, способствует преимущественному образованию в каналах цеолита наименее громоздких параизомеров ксилолов и этилтолуолов, а модификация внешней поверхности кристаллов цеолита соединениями кремния и магния препятствует протеканию реакций изомеризации п-ксилола и п-этилтолуола в мета- и ортоизомеры. Заявляемые в изобретении количества введенных в цеолит кремния и магния подобраны экспериментально. Для достижения более высокой конверсии 2-метилнафталина в диметилнафталины, имеющие размеры молекул, несколько превышающие размеры каналов цеолита типа ZSM-5, был использован для алкилирования нафталинов цеолит типа ZSM-12, каналы которого близки по эффективному диаметру к размерам молекул диметилнафталинов. Высокое мольное отношение SiO₂:Al₂O₃ и уникальная структура кристаллов цеолита типа ZSM-12 позволили достигнуть селективности по сумме диметилнафталинов при более высокой конверсии 2-метилнафталина по сравнению с аналогом (см. ссылку (патент США N 5001295, кл. С 07 С 2/66, 1991, [2])). Использование в процессе в качестве катализатора только металлоксидного компонента или только цеолита не позволяет достичь изложенных в изобретении результатов. Именно комбинация в катализаторе металлоксидного компонента типа ZSM-5 или типа ZSM-12 ускоряет протекание химических превращений 2-метилнафталина (и/или толуола) и синтез-газа в направлении образования диметилнафталинов (и/или п-ксилола и п-этилтолуола). Деактивация активных центров коксообразования на внешней поверхности цеолита путем его модификации соединениями кремния и магния, а также использование в катализаторе металлоксидного компонента, активного в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений - предшественников кокса, в сочетании с повышенным давлением и восстановительной реакционной средой способствуют высокой стабильности работы используемых в изобретении катализаторов. Все использованные в изобретении катализаторы приготовлены по известным методикам.

Выбор условий проведения процесса получения п-ксилола и п-этилтолуола из толуол и синтез-газа и п-ксилола, п-этилтолуола и диметилнафталинов из толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа обусловлен следующими факторами. Нижний предел температуры - 380 °С является пределом минимальной каталитической активности используемых катализаторов в превращении сырья, верхняя граница температуры (480 °С) связана с ухудшением термической стабильности металлоксидного компонента катализатора. Повышенное давление необходимо для более глубокого превращения синтез-газа, толуола и 2-метилнафталина, а расходные показатели по толуолу и синтез-газу определяются активностью используемого катализатора. При нормальных условиях 2-метилнафталин,

как и большинство производных нафталина, является кристаллическим веществом, поэтому для подачи 2-метилнафталина в реактор и выделения нафталиновых продуктов реакции необходимо использование растворителя. В предлагаемом способе в качестве растворителя используют толуол в массовом соотношении толуол/2-метилнафталин=95/5. Низкая концентрация 2-метилнафталина в подаваемом жидком сырье была выбрана для того, чтобы полностью предотвратить выпадение кристаллов нафталинов в контактных аппаратах лабораторной установки. При практическом использовании предлагаемого способа в укрупненном масштабе концентраций 2-метилнафталина в жидком сырье может быть значительно увеличена. Состав исходного синтез-газа может меняться в широких пределах - от 50 до 80 мол.% H_2 , остальные - CO и/или CO_2 .

Для повышения селективности катализатора по п-ксилолу, п-этилтолуолу и диметилнафталинов используют циркуляцию газового потока через реактор с удлинением образовавшихся продуктов из циркуляционного контура. Эффект воздействия принудительной циркуляции с охлаждением газового потока после реактора на протекание реакций заключается в том, что при каждом рецикле газового потока через реактор вследствие наличия там высоких линейных скоростей газообразных продуктов создается малое время контакта исходного сырья с катализатором, что способствует образованию первичных продуктов алкилирования, а именно п-ксилола, п-этилтолуола, диметилнафталинов и исключает протекание вторичных превращений данных продуктов по реакциям изомеризации, алкилирования и коксообразования. Охлаждение циркулирующего газа и отделение сконденсировавшихся продуктов от газа в сепараторе препятствуют дальнейшему контакту образовавшихся п-ксилола, п-этилтолуола и диметилнафталинов с катализатором. Вследствие того что исходный толуол обладает значительно более высокой летучестью по сравнению с п-ксилолом и п-этилтолуолом, экспериментально подбираются такие условия конденсации продуктов, при которых часть толуола остается в циркуляционном газе и поступает в реактор для повторного алкилирования в п-ксилол и п-этилтолуол. Поступающий на алкилирование исходный синтез-газ смешивается с циркуляционным газом и на металлоксидном компоненте превращается в метанол и далее на цеолите в этилен. Большая часть образованного метанола на модифицированном цеолите алкилирует толуол с образованием п-ксилола, а этилен, в основном, превращается вместе с толуолом в п-этилтолуол. Низкая конверсия исходного синтез-газа за каждый проход через реактор обеспечивает в слое катализатора высокое мольное отношение толуола к образовавшимся метанолу и этилену, что способствует протеканию только реакций моноалкилирования толуола. В результате многократного прохождения синтез-газа через реактор достигается высокая степень превращения CO в целевой продукт, а удаление из рецикла образующейся в

процессе воды подавляет побочное превращение CO в CO_2 по реакции водяного газа. Неконденсируемые продукты превращения синтез-газа и толуола постоянно удаляются из циркуляционного контура пропорционально их образованию.

В итоге применение метода циркуляции с выделением жидких продуктов реакции позволяет увеличить не только селективность катализатора по первичным продуктам (в данном случае п-ксилолу, п-этилтолуолу и диметилнафталинов), но и повысить выход п-ксилола, п-этилтолуола и диметилнафталинов на поданный толуол.

Основными продуктами алкилирования толуола синтез-газом в заявляемом способе являются ксилолы и этилтолуолы с высоким содержанием в них параизомера, а главным образом продуктами алкилирования 2-метилнафталина являются диметилнафталины, содержащие до 60-90% 2,6 -ДМН с примесью 2,7-изомера. Побочными углеводородными продуктами являются парафины C_1-C_4 , триметилбензолы, этилксилолы и тетраметилбензолы, а в случае использования 2-метилнафталина в продуктах реакции наряду с перечисленными углеводородами присутствуют нафталин и триметилнафталины. Другие алкилароматические углеводороды практически отсутствуют в продуктах реакции. Побочными продуктами превращения синтез-газа являются в основном H_2O и немного CO_2 , количество которых пропорционально количеству превращенного синтез-газа. Содержание метанола и диметилового эфира в продуктах реакции составляет менее 3 мас.% от суммы всех образованных продуктов (за исключением примеров использования цеолита типа ZSM-12).

Промышленная применимость заявляемого способа иллюстрируется примерами 1-12, пример 0 - прототип.

Пример 0 - прототип. Металлоксидный компонент, содержащий 41,5 мас.% меди, 14,1 мас. % цинка и 5,0 мас.% алюминия и пропитанный борной кислотой, смешали с порошком в объемном соотношении 1:1. Полученный комбинированный катализатор обработали газообразной смесью, содержащей 2% H_2 и 98% N_2 , при температуре 220°C в течение 16 часов и использовали для конверсии толуола и синтез-газа (68% мол.% H_2 , 26 мол.% CO и 6 мол.% CO_2). Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл.2.

Примеры 1-4. Смесь толуола и синтез-газа (66 мол.% H_2 , 33 мол.% CO и 1 мол. % CH_4) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-5 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=70$), обработанного растворами тетраэтоксисилана и ацетата магния, и металлоксидного компонента, содержащего оксида металлов - цинка, хрома и ванадия. Содержание введенных в цеолит элементов, а также массовые составы металлоксидного компонента и всего катализатора показаны в табл. 1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Примеры 5. Смесь толуола и синтез-газа (72 мол.% H_2 , 28 мол.% CO) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-5 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=$

100), и металлоксидного компонента, содержащего оксиды металлов - цинка, хрома и ванадия. Массовые составы катализатора и его металлоксидного компонента показаны в табл.1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Примеры 6-7. Смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа (67 мол.% H_2 , 30 мол.% CO , 2 мол.% CO_2 и 1 мол.% CH_4) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-5 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=70$), обработанного растворами тетраэтоксисилана и ацетата магния, и металлоксидного компонента, содержащего оксиды металлов - цинка, хрома и ванадия. Содержание введенных в цеолит элементов, а также массовые составы металлоксидного компонента и всего катализатора показаны в табл. 1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Пример 8. Смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа (67 мол.% H_2 , 30 мол.% CO , 2 мол.% CO_2 и 1 мол.% CH_4) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-5 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=27$) и металлоксидного компонента, содержащего оксиды металлов - цинка, хрома и ванадия. Массовые составы катализатора и его металлоксидного компонента показаны в табл.1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Примеры 9-10. Смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа (67 мол.% H_2 , 30 мол. % CO , 2 мол.% CH_4) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-5 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=27$) и металлоксидного компонента, содержащего оксиды металлов - цинка, хрома и ванадия. В данных примерах (в отличие от примера 7) использован цеолит с другой морфологией кристаллов. Массовые составы катализатора и его металлоксидного компонента показаны в табл. 1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Пример 11-12. Смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа (67 мол.% H_2 , 30 мол. % CO , 2 мол.% CO_2 и 1 мол.% CH_4) контактирует с катализатором, состоящим из цеолита HZSM-12 (мольное отношение $SiO_2:Al_2O_3=200$) и металлоксидного компонента, содержащего оксиды металлов - цинка, хрома и ванадия. Массовые составы катализатора и его металлоксидного компонента показаны в табл. 1. Условия проведения и основные показатели процесса представлены в табл. 2.

Приведенные в изобретении примеры 1-12 показывают, что поставленная задача - увеличение селективности катализатора по п-силолу и п-этилтолуолу при алкилировании толуола синтез-газом, а также получение диметилнафталинов с высокой селективностью путем алкилирования 2-метилнафталина синтез-газом - решается с помощью отличительных признаков, изложенных в формуле изобретения.

Источники информации

1. Патент США N 4086289, кл. С 07 С 3/52, 1978.
2. Патент США N 5001295, кл. С 07 С 2/66, 1991.

3. Патент США N 4487984, кл. С 07 С 1/00, 1984.

Формула изобретения:

1. Способ алкилирования ароматических углеводородов синтез-газом путем контактирования исходного сырья - толуола и синтез-газа - в газовой фазе с катализатором, содержащим кристаллический алюмосиликат и металлоксидный компонент, при повышенной температуре и избыточном давлении, отличающийся тем, что в качестве кристаллического алюмосиликата используют цеолит типа ZSM-5 или типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, а металлоксидный компонент содержит, мас. %:

ZnO - 65 - 70
 Cr_2O_3 - 29 - 34
 W_2O_5 - 1

при массовом соотношении цеолита и металлоксидного компонента в катализаторе, равном 30 - 70 и 70 - 30 соответственно, процесс проводят при температуре 380 - 480 °С и объемной скорости подачи синтез-газа 700 - 6000 ч⁻¹ в проточно-циркуляционной системе с охлаждением газового потока после реактора, отделением сконденсировавшихся продуктов реакции и подачей части газового потока на рецикл.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что весовая скорость подачи толуола составляет 0,8 - 2,8 ч⁻¹.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что модифицированный цеолит типа ZSM-5 содержит соединения кремния и магния 1 - 3 и 4 - 15 мас. % соответственно.

4. Способ алкилирования ароматических углеводородов синтез-газом путем контактирования исходного сырья в газовой фазе с катализатором, содержащим кристаллический алюмосиликат и металлоксидный компонент, при повышенной температуре и избыточном давлении, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют смесь толуола, 2-метилнафталина и синтез-газа, а в качестве кристаллического алюмосиликата применяют цеолит типа ZSM-5 или типа ZSM-5, модифицированный соединениями кремния и магния, или цеолит типа ZSM-12, а металлоксидный компонент содержит мас. %:

ZnO - 65 - 70
 Cr_2O_3 - 29 - 34
 W_2O_5 - 1

при массовом соотношении цеолита и металлоксидного компонента в катализаторе, равном 30 - 70 и 70 - 30 соответственно, процесс проводят при температуре 380 - 480 °С и объемной скорости подачи синтез-газа 700 - 6000 ч⁻¹ в проточно-циркуляционной системе с охлаждением газового потока после реактора, отделением сконденсировавшихся продуктов реакции и подачей части газового потока на рецикл.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что весовая скорость подачи толуола составляет 0,8 - 2,8 ч⁻¹.

6. Способ по пп. 4 и 5, отличающийся тем, что весовая скорость подачи 2-метилнафталина составляет 0,04 - 0,07 ч⁻¹.

7. Способ по пп.4 - 6, отличающийся тем,

что модифицированный цеолит типа ZSM-5
содержит соединения кремния и магния 1 - 3 и

4 - 15 мас.% соответственно.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-7-

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1

RU 2 1 1 9 4 7 0 C 1

Т а б л и ц а 1

Составы использованных в процессе катализаторов

№ катализатора	Массовое соотношение компонентов катализатора (МК - металлоксидный компонент катализатора)	Массовый состав металлоксидного компонента, %			Мол. отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите	Количество введенных в цеолит элементов (мас.%)
		ZnO	Cr_2O_3	W_2O_5		
1	МК/Цеолит типа ZSM-5=50/50	65	34	1	70	2% Si, 10% Mg
2	МК/Цеолит типа ZSM-5=30/70	65	34	1	70	2% Si, 10% Mg
3	МК/Цеолит типа ZSM-5=70/30*	70	29	1	100	-
4	МК/Цеолит типа ZSM-5=50/50	70	29	1	70	1% Si, 4% Mg
5	МК/Цеолит типа ZSM-5=50/50	66	33	1	27	-
6	МК/Цеолит типа ZSM-5=50/50	66	33	1	27**	-
7	МК/Цеолит типа ZSM-12=50/50*	66	33	1	200	-

* При гранулировании в катализатор добавлено 20 мас.% Al_2O_3 в качестве связующего

** Цеолит в катализаторе №5 (в отличие от №4) имеет другую морфологию кристаллов

Условия проведения и показатели процесса алкилирования 2-метилнафталина и/или толуола синтез-газом

Пример	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
№ Катализатора	-	1	1	1	2	3	4	4	5	6	6	7	7
Давление, атм	53	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Температура, °С	320	380	400	440	400	440	440	480	440	400	440	400	440
Вес. скорость, ч ⁻¹ : толуола	3,7	2,0	1,9	2,0	2,8	1,1	0,9	0,9	1,2	1,0	1,0	0,9	0,8
2-метилнафталина	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04
Об. подача СГ, ч ⁻¹	3100	4000	5500	5000	6000	2900	3000	3000	2000	2600	2800	700	700
Распределение образовавшихся продуктов, мас. %													
CO ₂		3,4	2,6	2,9	3,9	2,6	0,8	1,6	1,4	2,5	2,1	1,1	1,1
H ₂ O		31,2	37,1	35,8	31,1	42,3	41,5	30,9	21,9	29,2	29,3	44,1	36,3
СН ₃ ОН+(СН ₃) ₂ О		0,7	1,3	0,5	0,4	3,0	2,6	1,8	0,1	0,2	0,1	23,4	15,1
Углеводороды **		64,7	59,0	60,8	64,6	52,1	55,1	65,7	76,6	68,1	68,5	31,4	47,5
Селективность по углеводородам, мас. %													
Алифатич. (газ. + жидк.)	3,6	25,8	27,2	28,8	20,6	23,0	30,7	19,3	19,5	25,6	22,2	34,3	22,0
Бензол	4,6	-	-	-	-	0,4	0,9	сл.	0,2	0,3	0,2	сл.	сл.
Этилбензол	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ксилолы	74,0	58,6	56,8	60,2	61,6	57,0	48,4	60,0	59,6	49,9	57,1	47,5	59,1
Этилтолуолы	8,8	9,7	13,1	6,9	17,3	5,5	7,8	6,0	10,4	16,3	11,7	-	-
Триметилбензолы	8,4	4,3	3,9	2,8	0,2	9,8	7,2	10,8	7,6	4,0	6,0	3,8	9,7
Нафталины (без МН)	-	-	-	-	-	-	0,3	0,9	0,3	0,2	0,2	12,7	7,7
Другие аром. углевод.	-	1,6	1,2	0,3	0,3	4,3	4,7	3,0	2,4	3,7	2,6	1,7	1,5
Содержание, %:													
Пара-КС в сумме КС	35	82	80	73	91	53	63	52	45	60	50	17	16
Пара-ЭТ в сумме ЭТ	38	97	88	85	>99	64	76	59	47	61	46	-	-
ДНМ в нафталинах	-	-	-	-	-	-	82	75	62	74	67	85	75
Степень превращения, мас. %:													
толуола	17	6	15	28	19	30	42	64	66	51	64	~2	5
2-метилнафталина **	-	-	-	-	-	-	4	12	5	3	4	17	36
СО	24	21	27	44	29	69	92	86	76	73	85	42	66

* Углеводороды не включают толуол

** Степень превращения 2-метилнафталина в нафталин, диметилнафталины и С₁₃₊ нафталины