

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047129**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.05</p> <p>(21) Номер заявки
202090904</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2018.09.27</p> | <p>(51) Int. Cl. B01J 29/40 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)</p> |
|---|---|

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ П-КСИЛОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

- | | |
|--|---|
| <p>(31) 201710917428.6</p> <p>(32) 2017.09.30</p> <p>(33) CN</p> <p>(43) 2020.10.20</p> <p>(86) PCT/CN2018/107966</p> <p>(87) WO 2019/062815 2019.04.04</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЙКЕМ КО., ЛТД; МОХАН СО.
ЛТД (JP)</p> <p>(72) Изобретатель:
Янг Гуохуи, Цубаки Норитацу, Така
Ушио, Чай Цзяньюй (JP)</p> <p>(74) Представитель:
Виноградов С.Г. (BY)</p> | <p>(56) CN-A-103539152
CN-A-103539152
CN-A-104557376
CN-A-103664490
US-A1-2017028388
US-A-5888921</p> |
|--|---|

- (57) Изобретение относится к катализатору типа ядро-оболочка, ядром которого являются молекулярное сито HZSM-5 и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена (не) металлическими элементами, указанными в описании изобретения, или их смесью, а оболочка создаётся из одного или нескольких следующих материалов, а именно из углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU, диоксида кремния, графена, углеродной нанотрубки, металлоорганического каркаса MOF, графита, активированного угля, мембраны из оксида металла. Когда композитный катализатор, состоящий из данного катализатора и катализатора для превращения синтез-газа в метанол, используется для одностадийного превращения синтез-газа, высока не только селективность ксилола, но и степень превращения синтез-газа. Более того, селективность п-ксилола в ксилоле тоже высока. Следовательно, изобретение также относится к композитному катализатору, состоящему из катализатора типа ядро-оболочка и катализатора для превращения синтез-газа в метанол, а также к способу его получения и применению.

047129
B1

047129
B1

Область техники

Изобретение относится к катализатору типа ядро-оболочка и способам его получения. Изобретение также относится к композитному катализатору, содержащему катализатор типа ядро-оболочка, способам его получения и к применению катализатора типа ядро-оболочка и композитного катализатора по настоящему изобретению для прямого получения п-ксилола из синтез-газа.

Уровень техники

П-ксилол широко используется в качестве важного сырья для органического синтеза в области текстильных и упаковочных материалов. П-ксилол в основном используется для синтеза сложного эфира п-фталевой кислоты и п-фталевой кислоты, которая используется в качестве промежуточного продукта для получения пластмасс и полиэфирных волокон, а также в качестве сырья для производства покрытий, красителей и пестицидов. В настоящее время наиболее часто используемыми в промышленности способами получения п-ксилола являются реакция диспропорционирования толуола и трансалкилирование ароматических углеводородов, содержащих 9 атомов углерода. В данном способе, поскольку содержание п-ксилола в продукте ограничено термодинамическим равновесием, концентрация п-ксилола в конечном продукте обычно составляет примерно 24 вес.%. Однако на рынке спроса на ксилолы требуется п-ксилол с концентрацией более 60 вес.%, поэтому данная концентрация не удовлетворяет потребность промышленного производства, такого как производство полиэфирных материалов. Для получения п-ксилола с высокой концентрацией и увеличения выхода п-ксилола требуется ряд процессов последующей обработки. В частности, разница в температурах кипения трёх изомеров ксилола невелика, поэтому п-ксилол высокой степени чистоты не может быть получен обычными методами дистилляции, необходимо использовать дорогостоящую технологию адсорбционного разделения, что приводит к потере исходного сырья и увеличивает стоимость производства. В условиях растущей нехватки нефтяной энергии разработка новой технологии синтеза ароматических углеводородов имеет большое значение не только с точки зрения спроса на рынке, но и с точки зрения замещения нефти.

Синтез-газ, как мост для преобразования энергии, может превращать уголь, природный газ и биомассу в экологический масляный продукт, он считается одним из наиболее перспективных альтернатив нефти. Ко всему прочему, композитные катализаторы, сочетающие металлические катализаторы и подходящие молекулярные сита, могут эффективно регулировать распределение продуктов реакции Фишера-Тропша, и в последние годы такие исследования достигли значительных успехов. После успешного применения синтеза Фишера-Тропша для получения синтетических масел с различным количеством атомов углерода, все больше и больше ученых обращают свое внимание на синтез-газ для прямого и высокоселективного производства химических веществ с высокой добавленной стоимостью, включая низкоуглеродистые олефины и низкоуглеродистые спирты. Хотя сообщалось о синтезе ароматических соединений, таких как бензол, толуол и ксилол из синтез-газа одностадийным методом, селективность п-ксилола в продукте при этом была невысока, поэтому данная технология до сих пор и не внедрена в производство. Основная проблема заключается в том, что трудно регулировать селективность продукта. Кроме того, катализатор склонен к дезактивации и трудно поддерживать стабильность его каталитических свойств.

Ключом к повышению селективности п-ксилола из синтез-газа одностадийным методом является исследование и разработка высокоэффективных катализаторов. Среди них лучшие каталитические характеристики имеет бифункциональный композитный катализатор, состоящий из катализатора для синтеза метанола и молекулярного сита. Проводят ряд последовательных реакций: гидрирование синтез-газа с получением метанола, реакцию гидрирования и дегидратации метанола, реакцию ароматизации, реакцию изомеризации ксилола и т.д. Такая технологическая последовательность синтеза имеет преимущества и способствует развитию технологии получения синтез-газа, она может обеспечить не только безопасность национальной энергетической стратегии, но и стать одним из решений потенциальной угрозы истощения мировых нефтяных источников энергии. Следовательно, повышение селективности п-ксилола, снижение сложности технологии и снижение стоимости производства представляют собой технические проблемы, которые необходимо решить для получения п-ксилола непосредственно из синтез-газа.

Исследования показали, что синтез ароматических углеводородов непосредственно из синтез-газа обычно является двухстадийным, т.е. сначала синтез-газ превращается в метанол или метиловый эфир, а затем из метанола или метилового эфира уже получают ароматические углеводороды (МТА). Например, в двухступенчатый реактор, используемый китайской углехимической компанией из провинции Шаньси (Shanxi Coal Chemical Industry Co., Ltd.), загружают катализаторы двух типов, что способствует превращению синтез-газа в ароматические углеводороды через метиловый эфир (CN101422743A). Используемый катализатор для ароматизации синтез-газа: HNKF-5: молекулярное сито фосфата алюминия: Ga₂O₃:ZnO:BaO. В данной патентной заявке описано, что после пропускания синтез-газа через смешанный катализатор для синтеза метанола и дегидратации метанола, который находится в первой секции реактора, во вторую секцию реактора загружают катализатор для ароматизации и загружают смешанный катализатор в первую секцию, с целью проведения ароматизации. В итоге получают окончательный продукт - ароматические углеводороды.

Вышеупомянутый двухстадийный способ получения п-ксилола из синтез-газа имеет не только та-

кие недостатки как многостадийность, длительный процесс реакции, высокое энергопотребление, сложный способ получения катализатора и т.д., но и приводит к низкой селективности п-ксилола в получаемых углеводородных продуктах, которая составляет менее 30 вес. %.

Ранее Lasa и другие исследователи сообщали о свойствах ароматических углеводородов, полученных из синтез-газа на катализаторе Cr-Zn/ZSM-5 (Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30, 1448-1455), где селективность ароматических углеводородов в углеводородах может достигать 70,8%, но не было указано конкретное распределение продуктов ароматических углеводородов. В последующих отчетах опять сообщали о свойствах ароматических углеводородов, полученных из синтез-газа на композитном катализаторе Cr-Zn/ZSM-5 (Appl. Catal. A, 1995, 125, 81-98), где температура реакции составляла 356-410°C, давление - 3,6-4,5 МПа, селективность ароматических углеводородов в углеводородах достигала 75%, но селективность ксилолов при этом не превышала 20%. Ван Дэшэн и др. (Китайский научный журнал каталитической химии, 2002, 23 (4), 333-335) использовали композитный катализатор Fe/MnO-ZnZSM-5, который был получен методом смешивания катализатора на основе Fe F-T с молекулярным ситом для ароматизации, в реакции Фишера-Тропша из синтез-газа получили низкоуглеродистые углеводородные промежуточные соединения, которые затем на молекулярных ситах превращались в ароматические углеводороды, степень превращения CO при этом достигала 98,1% при 270°C, однако селективность бензола, толуола и др. ароматических углеводородов была низкой. Недавно команда Мартина и Фан Вейбина (Chem, 2017, 3, 323-333) смешала катализатор на основе железа Na-Zn-Fe₃C₂ (FeZnNa) с модифицированным мезопористым молекулярным ситом HZSM-5 и эффективно реализовала технологию прямого получения ароматических углеводородов из синтез-газа с использованием олефинов в качестве промежуточного продукта. При температуре 340°C и давлении 2МПа содержание ароматических углеводородов в углеводородных продуктах может достигать 51 вес.%, где основными являются легкие ароматические углеводороды. Однако не упоминается о селективности ксилола в ароматических углеводородах. Команда Ван Е в университете Сямыня (Chem, 2017, 3, 334-347), на основе научной идеи о реакции взаимодействия, разработала умный бифункциональный катализатор ZrO₂/H-ZSM-5 с примесью Zn и за один этап из синтез-газа с высокой селективностью и высокой стабильностью получила ароматические углеводороды. С целью повысить содержание легких ароматических углеводородов ВТХ (бензол, толуол, ксилол), автор силанизировал внешнюю поверхность молекулярного сита H-ZSM-5, чтобы отравить брэнстедовские кислотные центры, и таким образом успешно повысил селективность ВТХ в ароматических углеводородах. При этом доля ВТХ в ароматических углеводородах была увеличена до 60 вес.%, но о содержании ксилола и п-ксилола в работе не упоминалось.

Хотя все вышеперечисленные катализаторы позволяют получать ароматические углеводороды одностадийным методом из синтез-газа, селективность п-ксилола при этом невысока и нет возможности эффективно подавлять изомеризацию ксилола.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение направлено на создание катализатора для получения п-ксилола непосредственно из синтез-газа с высокой селективностью, а также на предложение способа получения такого катализатора и его применение. При этом разработанный катализатор должен быть прост в приготовлении, должен способствовать высокой степени превращения синтез-газа и высокой селективности п-ксилола. Ожидается, что он сможет применяться в промышленности.

Задачей настоящего изобретения является создание катализатора типа ядро-оболочка. Причём того, что, когда он будет использоваться в сочетании с катализатором для превращения синтез-газа в метанол, высока будет не только селективность ксилола, но и степень превращения синтез-газа. Более того, селективность п-ксилола в ксилоле тоже будет высока.

Другой целью настоящего изобретения является предложение способа получения катализатора типа ядро-оболочка в рамках настоящего изобретения.

Еще одной из целей настоящего изобретения является создание такого композитного катализатора для прямого получения п-ксилола из синтез-газа (включающего в себя катализатор для превращения синтез-газа в метанол и катализатор типа ядро-оболочка настоящего изобретения), в присутствии которого происходит превращение синтез-газа в углеводороды с высокой селективностью ксилола и высокой степенью превращения синтез-газа. Более того, селективность п-ксилола в ксилоле также должна быть высока.

Еще одной целью настоящего изобретения является предложение способа получения такого композитного катализатора в рамках настоящего изобретения.

Последней целью настоящего изобретения является предложение способов применения катализатора типа ядро-оболочка и композитного катализатора настоящего изобретения для прямого получения п-ксилола из синтез-газа. Причём эти способы применения катализатора типа ядро-оболочка или композитного катализатора по настоящему изобретению в качестве катализатора для прямого получения п-ксилола из синтез-газа, должны обеспечивать не только высокую селективность ксилола, но и способствовать высокой степени превращения синтез-газа. Более того, селективность п-ксилола в ксилоле тоже должна быть высокой.

Технические решения, используемые для решения вышеупомянутых целей настоящего изобрете-

ния, могут быть обобщены следующим образом:

1. Катализатор типа ядро-оболочка, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими видами элементов типа M, выбранных из группы элементов Sn, Ga, Ti, Zn, Mg, Li, Ce, Co, La, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, K, Ca, Ba, Fe, Mn, B, или любой их смеси, причем оболочку выбирают из одного или нескольких следующих материалов: углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU, диоксида кремния, графена, углеродной нанотрубки, металлоорганического каркаса MOF, графита, активированного угля, мембраны из оксида металла, например, MgO, P₂O₅, CaO.

2. Катализатор по п.1, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, где H полностью или частично замещен Zn или любой его смесью; и/или оболочку выбирают из одного или нескольких следующих материалов, а именно из мембраны диоксида кремния, Silicalite-1, мембраны оксида металла, например MgO, P₂O₅, CaO), MCM-41, SBA-15, KIT-6, предпочтительно выбирать Silicalite-1, при этом предпочтительно, в молекулярном сите ZSM-5 H типа, модифицированном элементом M, доля элемента M составляет 0,5-15 вес.% от общего веса молекулярного сита, более предпочтительно 1-10 вес.%, наиболее предпочтительно 1-5 вес.%.

3. Катализатор по п.1 или 2, где обычное весовое отношение ядра к оболочке составляет 100:1-1:100, предпочтительно 10:1-1:10, более предпочтительно 5:1-1:5, наиболее предпочтительно 5: 1-1: 1.

4. Способ получения катализатора типа ядро-оболочка по любому из пп.1-3, включающий в себя следующие этапы:

1) получение ядра в форме гранул, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими видами элементов M, выбранных из группы элементов Sn, Ga, Ti, Zn, Mg, Li, Ce, Co, La, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, Ca, Ba, Fe, Mn и B, или любой их смесью; и также

2) нанесение на поверхность гранулированного ядра одного или нескольких видов материалов, выбранных из углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU, диоксида кремния, графена, углеродных нанотрубок, металлоорганического каркаса MOF, графита, активированного угля, мембраны оксида металла (например, MgO, P₂O₅, CaO)

5. Композитный катализатор для прямого получения п-ксилола из синтез-газа включающий:

а) катализатор А для каталитической реакции превращения синтез-газа в метанол; и

б) катализатор Б для каталитической реакции образования ксилола, причем катализатор Б представляет собой катализатор типа ядро-оболочка по любому из пп.1-3, предпочтительно, композитный катализатор находится в виде смеси катализатора А и катализатора Б; катализатор А физически или химически наносится на катализатор Б или катализатор Б физически или химически наносится на катализатор А.

6. Катализатор по п.5, где катализатор А включает первый металлический компонент и второй металлический компонент или состоит из первого металлического компонента и второго металлического компонента, причем первый металлический компонент выбирают из группы элементов Cr, Fe, Zr, In, Ga, Co, Cu, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, второй металлический компонент выбирают из группы элементов Zn, Na, Al, Ag, Ce, K, Mn, Pd, Ni, La, V, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, предпочтительно, если первый металлический компонент представляет собой элемент, выбранный из группы элементов Cr, Co, Cu, Zr, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, и/или второй металлический компонент представляет собой элемент, выбранный из Zn, Al, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси; наиболее предпочтительно, если катализатор А представляет собой ZnO-Cr₂O₃.

7. Катализатор по п.5 или 6, где молярное отношение первого металлического компонента ко второму металлическому компоненту в катализаторе А в пересчете на металлические элементы составляет 1000:1-1:100, предпочтительно 100:1-1:50, более предпочтительно 10:1-1:10 и наиболее предпочтительно 3:1-1:3.

8. Катализатор по любому из пп.5-7, где весовое отношение катализатора А к весу катализатора Б составляет 1:99-99:1, предпочтительно 20:80-80:20, более предпочтительно 30:70-70:30, наиболее предпочтительно 50: 50-75: 25.

9. Способ получения композитного катализатора по любому из пп.5-8, включающий следующие этапы:

1) отдельное приготовление порошка катализатора А и порошка катализатора Б; и 2а) смешивание порошка катализатора А и порошка катализатора Б с любым связующим веществом, последующее формирование композитного катализатора;

2б) раздельное формование порошка катализатора А и порошка катализатора Б с получением формованного тела катализатора А и формованного тела катализатора Б, и затем смешивание этих формованных тел вместе;

2в) нанесение физическим или химическим методом катализатора Б в качестве оболочки на катализатор А в качестве ядра, в результате чего получают катализатор А в Б; или

2г) нанесение физическим или химическим методом катализатора А в качестве оболочки на катализатор Б в качестве ядра, в результате чего получают катализатор Б в А.

10. Способ по п.9, где катализатор А получают любым из следующих методов: методом последовательной пропитки, методом совместной пропитки, методом обработки мочевиной или методом совместного осаждения при следующих предпочтительных технологических условиях: (применения данных методов приводятся ниже в описании процесса прокаливания катализатора А, полученного методом последовательной пропитки, методом совместной пропитки, методом обработки мочевиной и/или методом совместного осаждения):

средой прокаливания является воздух; и/или,
температура прокаливания предпочтительно составляет 200-700°C, более предпочтительно 400-600°C; и/или

время прокаливания предпочтительно составляет 3-8 ч, более предпочтительно 4-6 ч.

11. Катализатор ядро-оболочка по любому из пп.1-3, катализатор ядро-оболочка, приготовленный в соответствии с п.4, композитный катализатор по любому из пп.5-8, или композитный катализатор, полученный в соответствии с любым из пп.9-10, могут быть использованы для непосредственного получения п-ксилола из синтез-газа.

12. Применение по п.11, где молярное отношение водорода к оксиду углерода в синтез-газе составляет 0,1-5, предпочтительно 1-4, давление реакции составляет 1-10 МПа, предпочтительно 2-8 МПа, температура реакции составляет 150-600°C, предпочтительно 250-500°C, и/или объемная скорость составляет 200-8000 ч⁻¹, предпочтительно 500-5000 ч⁻¹.

13. Применение по п.12, где композитный катализатор перед подачей синтез-газа сначала восстанавливают, предварительно его обработав при предпочтительных технологических условиях предварительной восстановительной обработки, приведенных ниже:

восстановительным газом является чистый водород;
температура предварительной обработки составляет 300-700°C, предпочтительно 400-600°C;
давление перед обработкой составляет 0,1-1 МПа, предпочтительно 0,1-0,5 МПа;
объемная скорость водорода для предварительной обработки составляет 500-8000 ч⁻¹, предпочтительно 1000-4000 ч⁻¹; и/или

время предварительной восстановительной обработки составляет 2-10 ч, предпочтительно 4-6 ч.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показаны SEM-фото молекулярных сит Zn/ZSM-5 и Zn/ZSM-5@S1 (@-внутри), использованных в примере 2, в том числе фото а) представляет собой SEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5, фото б) - SEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1.

На фиг. 2 показано STEM-фото полученного в примере 2 молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 и соответствующее изображение поверхностного сканирования EDS.

Подробное описание реализации способа

Согласно первой задаче настоящего изобретения предложен катализатор типа ядро-оболочка, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими видами элементов M, выбранных из группы элементов Sn, Ga, Ti, Zn, Mg, Li, Ce, Co, La, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, K, Ca, Ba, Fe, Mn и В, или любой их смеси, а оболочка выбрана из одного или нескольких следующих материалов, а именно из углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU, диоксида кремния, графена, углеродных нанотрубок, металлоорганического каркаса MOF, графита, активированного угля, мембраны из оксида металла (например MgO, P₂O₅, CaO).

Катализатор типа ядро-оболочка настоящего изобретения состоит из ядра и оболочки. Ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа (ниже иногда называется HZSM-5) и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими видами элементов M, выбранных из группы элементов Sn, Ga, Ti, Zn, Mg, Li, Ce, Co, La, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, K, Ca, Ba, Fe, Mn и В, или любой их смеси (далее M/ZSM-5). В настоящем изобретении эти молекулярные сита вместе именуется молекулярными ситами ZSM-5. Молекулярное сито ZSM-5 за одну стадию может катализировать превращение синтез-газа в углеводородные соединения. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что эти каталитически активные ингредиенты, принимая участие в превращения синтез-газа, после того, как их покрывают оболочкой в соответствии с настоящим изобретением, могут значительно повысить селективность ксилола (особенно повысить селективность п-ксилола в ксилоле с сохранением высокой степени превращения СО) по сравнению с их применением без покрытия оболочкой. Кроме того, по сравнению со смешанным катализатором, полученным физическим смешиванием материала ядра и материала оболочки, в одинаковых условиях катализатор ядро-оболочка настоящего изобретения также может значительно повысить селективность ксилола, особенно селективность п-ксилола в ксилоле, сохраняя при этом высокую степень превращения СО.

Компонент ядра молекулярного сита ZSM-5 H-типа и молекулярного сита M/ZSM-5 можно купить или получить обычными методами, известными в данной области техники, такими как: метод гидротермального синтеза, метод пропитки, метод ионного обмена, метод осаждения из паровой фазы, метод осаждения из жидкой фазы и т. д. Как правило, молекулярное сито HZSM-5 и Na/ZSM-5 получают методом гидротермального синтеза, а затем из молекулярных сит HZSM-5 и Na/ZSM-5 методом ионного об-

мена получают молекулярные сита M/ZSM-5.

В качестве примера рассматривается гидротермальный синтез цеолитного молекулярного сита HZSM-5. Из источника кремния (TEOS, этилортосиликат), источника алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), органического темплата (ТРАОН, гидроксид тетрапропиламмония), этанола и деионизированной воды готовят смесь с молярным отношением ($2\text{TEOS} : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,68\text{ТРАОН} : 8\text{EtOH} : 120\text{H}_2\text{O}$, $x=0,002-0,2$), перемешивают при комнатной температуре в течение 4-6ч и получают золь. Затем перемешанный золь переносят в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, герметизируют реактор и кристаллизуют при температуре 160-200°C в течение 24-72 ч со скоростью вращения 2-5 об/мин. После завершения кристаллизации полученный продукт охлаждают до комнатной температуры, промывают деионизированной водой до фильтрата с pH 7-8, сушат в течение ночи, а затем помещают в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1-3°C/мин до 550-65°C и прокаливают в течение 4-8 ч. Таким образом, получают молекулярное сито ZSM-5, обозначаемое как HZSM-5. При этом отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в указанном молекулярном сите ZSM-5 составляет 10-1000.

При приготовлении молекулярного сита M/ZSM-5, когда M является металлическим элементом, в качестве сырья можно использовать HZSM-5. При этом молекулярное сито M/ZSM-5 можно получить из HZSM-5 методом ионного обмена, методом пропитки, методом осаждения из паровой фазы и методом осаждения из жидкой фазы. Когда M представляет собой неметаллический элемент B, молекулярное сито M/ZSM-5 можно получить из HZSM-5 методом ионного обмена, методом пропитки, методом осаждения из паровой фазы и методом осаждения из жидкой фазы.

В качестве примера рассмотрим получение молекулярного сита Zn/ZSM-5 методом ионного обмена. Например, 1,5 г молекулярного сита HZSM-5 добавляют в водный раствор нитрата цинка с концентрацией 1 моль/л, смесь непрерывно перемешивают при 80-100°C в течение 10-15 ч для ионного обмена. После завершения процесса ионного обмена проводят охлаждение до комнатной температуры, затем полученный продукт промывают до фильтрата с pH 7-8, сушат в течение ночи, после чего переносят на 4-6 ч в муфельную печь для прокаливания при 500°C. Таким образом, получают молекулярное сито Zn/ZSM-5.

В настоящем изобретении предпочтительным вариантом молекулярного сита M/ZSM-5, является молекулярное сито с содержанием элемента M 0,5-15 вес.% от общего веса молекулярного сита M/ZSM-5, более предпочтителен вариант с содержанием элемента M 1-10 вес.%, наиболее предпочтителен - 1-5 вес.%.

В настоящем изобретении в молекулярном сите HZSM-5 или в молекулярном сите M/ZSM-5, модифицированном элементом M, молярное отношение Si/Al как правило составляет 10-1000, предпочтительным является соотношение 20-800. Фракция этих молекулярных сит, как правило, составляет 0,01-20 мкм, предпочтительно 0,1-15 мкм.

Оболочку катализатора по настоящему изобретению выбирают из одного или нескольких следующих материалов, а именно: углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU (молекулярного сита из чистого кремния), диоксида кремния, графена, углеродных нанотрубок, металлоорганического каркаса MOF (такого как ZIF-8, ZIF-11), графита, активированного угля, мембраны из оксида металла (например, MgO, P_2O_5 , CaO). Эти материалы наносятся на наружную поверхность ядра, образуя оболочку. Материалы сами не активны в реакции ароматизации углеводородов в диметилбензоле, но их нанесение на ядро молекулярного сита ZSM-5 воздействует на открытые кислотные центры на наружной поверхности ZSM-5 которые могут быть покрыты или заблокированы, тем самым уменьшая побочные реакции и, в конечном итоге, увеличивая селективность целевого продукта п-ксилола. В качестве материалов для оболочки предпочтительно применять один или несколько из следующих материалов, а именно: мембрану диоксида кремния, Silicalite-1, мембрану из оксида металла (например, MgO, P_2O_5 , CaO), MCM-41, SBA-15 и KIT-6, наиболее предпочтительно выбирать Silicalite-1.

Не существует особых требований к количеству оболочки, если её достаточно, чтобы покрыть ядро. В одном из примеров приготовления катализатора типа ядро-оболочка настоящего изобретения, весовое отношение ядра к оболочке как правило составляет 100:1-1:100, предпочтительно 10:1-1:10, более предпочтительно - 5:1-1:5, наиболее предпочтительно - 5:1-1:1.

В соответствии со второй задачей настоящего изобретения, предложен способ получения катализатора типа ядро-оболочка, включающий:

1) получение в качестве ядра гранул, которые представляют собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими видами элементов M, выбранных из группы элементов Sn, Ga, Ti, Zn, Mg, Li, Ce, Co, La, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, K, Ca, Ba, Fe, Mn и B, или любой их смеси; и также

2) нанесение на поверхность гранулированного ядра одного или нескольких видов материалов, выбранных из углеродной мембраны, Silicalite-1, MCM-41, SBA-15, KIT-6, серии MSU, диоксида кремния, графена, углеродных нанотрубок, металлоорганического каркаса MOF, графита, активированного угля, мембраны из оксида металла (например, MgO, P_2O_5 , CaO).

Как материал ядра, так и материал оболочки катализатора настоящего изобретения являются обычными. С целью получения ядра на этапе 1), если размер материала для изготовления ядра является под-

ходящим, данный материал используется непосредственно, а если размер материала для изготовления ядра велик, он используется на этапе 2) после дробления. Нанесение гранул ядра осуществляется на этапе 2). Методы покрытия гранул ядра различными материалами оболочки являются общеизвестными в данной области техники. В качестве методов нанесения покрытия могут быть упомянуты: метод гидротермального синтеза, метод осаждения из паровой фазы, метод пропитки, метод напыления, метод Штобера и т. д. Можно выбирать общепринятые методы нанесения покрытия, в соответствии со свойствами материала для нанесения. Например, нанесение материала типа молекулярного сита может быть осуществлено методом гидротермального синтеза, нанесение из углеродной мембраны, графена и углеродных нанотрубок - методом осаждения из паровой фазы, нанесение из оксида металла - методом пропитки и методом напыления, а нанесение из оксида кремния - методом Штобера.

В качестве примера приводится нанесение на Zn/ZSM-5 оболочку из Silicalite-1 методом гидротермального синтеза с получением катализатора типа ядро-оболочка Zn/ZSM-5@Silicalite-1. Из источника кремния (TEOS), органического темплата (ТРАОН), этанола и деионизированной воды готовят смесь с молярным отношением (1,00SiO₂:0,06ТРАОН:16,0EtOH:240H₂O), данную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4-6 ч, получая раствор-предшественник молекулярного сита Silicalite-1. После измельчения цеолитного молекулярного сита Zn/ZSM-5, полученного выше, его и раствор-предшественник молекулярного сита Silicalite-1 переносят в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, затем герметизируют реактор и кристаллизируют при температуре 180°C в течение 24-72 ч со скоростью вращения 2-5 об/мин. После завершения кристаллизации полученный продукт охлаждают до комнатной температуры, промывают деионизированной водой до фильтрата с pH 7-8, сушат в течение ночи, а затем помещают в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1-3°C/мин до 550-650°C и прокаливают в течение 4-8 ч. Таким образом, получают катализатор типа ядро-оболочка Zn/ZSM-5@Silicalite-1, где Zn/ZSM-5 является ядром, а Silicalite-1 является оболочкой.

Одностадийный синтез ароматических углеводородов из синтез-газа можно условно разделить на две стадии: первая стадия - стадия, на которой синтез-газ превращается в метанол, а вторая стадия - стадия, на которой происходит реакция с метанолом для получения ароматических углеводородов, таких как ксилол. Катализатор типа ядро-оболочка по настоящему изобретению очень эффективен для повышения селективности ксилола на второй стадии, при этом он может не только значительно повысить селективность ксилола, но и селективность п-ксилола в ксилоле, сохраняя при этом высокую степень превращения СО.

В соответствии с третьей задачей настоящего изобретения, предложен композитный катализатор для прямого получения п-ксилола из синтез-газа, который содержит:

А) Катализатор А для каталитической реакции превращения синтез-газа в метанол; и

Б) Катализатор Б для каталитической реакции образования ксилола. Катализатор Б представляет собой катализатор типа ядро-оболочка согласно настоящему изобретению.

Любой катализатор, который способен превращать синтез-газ в метанол, может применяться в качестве катализатора А. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, катализатор А содержит первый металлический компонент и второй металлический компонент или катализатор А состоит из первого металлического компонента и вторичного металлического компонента. При этом первый металлический компонент выбирают из группы элементов Cr, Fe, Zr, In, Ga, Co, Cu, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, второй металлический компонент выбирают из группы элементов Zn, Na, Al, Ag, Ce, K, Mn, Pd, Ni, La, V, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси. Предпочтительно, первый металлический компонент выбирают из группы элементов Cr, Fe, Co, Zr, Cu, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, и/или второй металлический компонент выбирают из группы элементов Zn, Al, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, наиболее предпочтительно, если катализатор А представляет собой ZnO-Cr₂O₃.

Катализатор А можно как купить, так и получить любым обычным методом, известным в данной области техники. Например, методом последовательной пропитки, методом совместной пропитки, методом обработки мочевиной и методом совместного осаждения. Предпочтительно использовать метод совместного осаждения. При изготовлении катализатора А, содержащего первый металлический компонент и второй металлический компонент, когда данный катализатор получают вышеуказанным методом, каталитическую смесь, включающую в себя первый металлический компонент и второй металлический компонент, прокаливают. При этом наилучшей средой прокаливания является воздух, и/или температура прокаливания составляет 200-700°C, предпочтительно 400-600°C, и/или время прокаливания составляет 3-8 ч, предпочтительно 4-6 ч.

В качестве примера получения катализатора А, рассмотрим получение ZnO-Cr₂O₃ методом совместного осаждения. Для получения данного катализатора нитратные предшественники хрома и цинка смешивают с деионизированной водой (соотношение хром/цинк берётся в соответствии с требованиями для приготовления катализатора А), получая водный раствор смешанного нитрата с концентрацией 1 моль/л. Данный раствор и водный раствор карбоната аммония с концентрацией 1 моль/л (можно также использовать другие осадители, такие как карбонат натрия, гидроксид натрия, гидроксид аммония) одновременно добавляют по каплям в химический стакан для совместного осаждения. Во время процесса совместного

осаждения, раствор непрерывно перемешивают, контролируя значение рН в диапазоне 6-8, которое регулируется относительной скоростью добавления двух растворов, температура при этом может быть в пределах 50-90°C. После завершения добавления растворов продолжают перемешивание полученного осадка и выдерживают его при температуре в пределах 50-90°C в течение 60-240 мин. для старения. После этого выдержанный осадок фильтруют и промывают деионизированной водой. Промытый продукт помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 80-120°C в течение 8-12 ч, затем прокаливают в муфельной печи при температуре 350-550°C в течение 3-6 ч, получая, таким образом, катализатор ZnO-Cr₂O₃.

В предпочтительном варианте получения композитного катализатора А по настоящему изобретению молярное отношение первого металлического компонента ко второму металлическому компоненту в пересчете на металлические элементы составляет 1000:1-1:100, предпочтительно 100:1-1:50, более предпочтительно - 10:1-1:10 и наиболее предпочтительно -3:1-1: 3.

В другом варианте изготовления весовое отношение катализатора А к катализатору Б составляет 1:99-99:1, предпочтительно 20:80-80:20, более предпочтительно - 30:70-70:30, и наиболее предпочтительно - 50: 50- 75:25.

В настоящем изобретении композитный катализатор может изготавливаться в виде смеси катализатора А и катализатора Б, в виде физического или химического нанесения катализатора А на катализатор Б, или в виде физического или химического нанесения катализатора Б на катализатор А.

Согласно четвертой задаче настоящего изобретения предложен способ получения композитного катализатора по настоящему изобретению, который включает в себя следующие этапы:

- 1) раздельное приготовление порошка катализатора А и порошка катализатора Б; и
- 2а) смешивание порошка катализатора А и порошка катализатора Б с любым связующим, и последующее формование композитного катализатора;
- 2б) раздельное формование порошка катализатора А и порошка катализатора Б с получением формованного тела катализатора А и формованного тела катализатора Б, и последующее смешивание этих формованных тел вместе;
- 2в) использование катализатора А в качестве ядра, а катализатора Б в качестве оболочки, нанесение оболочки на ядро физическим или химическим методом; или
- 2г) использование катализатора Б используется в качестве ядра, а катализатора А в качестве оболочки, нанесение оболочки на ядро физическим или химическим методом.

В настоящем изобретении техника комбинирования катализатора А с катализатором Б является обычной. Катализатор А и катализатор Б обычно изготавливают в виде порошка. После этого, согласно варианту 2а), порошок катализатора А и порошок катализатора Б смешивается с любым связующим, а затем формируется композитный катализатор. В качестве связующего можно использовать воду, оксид алюминия, диоксид кремния и т.д. Согласно варианту 2б), порошок катализатора А и порошок катализатора Б смешивают с любым связующим, полученную смесь можно формовать в таблетки, пеллеты, гранулы и т. д. Согласно варианту 2в) катализатор А используется в качестве ядра, а катализатор Б используется как оболочка, при этом оболочка наносится на ядро физическим или химическим методом. Согласно варианту 2г) катализатор Б используется в качестве ядра, а катализатор А используется как оболочка, при этом оболочка наносится на ядро физическим или химическим методом. Методы нанесения покрытий являются общепринятыми.

Пример 1. Приготовление катализатора А@Б методом физического нанесения катализатора Б на катализатор А. Сначала связующей жидкостью пропитывают поверхность гранулированного катализатора А, имеющего определенный размер гранул. Затем удаляют избыток связующей жидкости, после чего катализатор А с увлажнённой поверхностью помещают в круглодонную колбу, содержащую порошкообразный катализатор Б. Эту круглодонную колбу начинают быстро вращать с большой силой, чтобы гарантировать полное нанесение поверхности катализатора А катализатором Б. Этот процесс можно повторять 2-3 раза. После этого катализатор сушат в течение ночи, затем прокаливают в муфельной печи при 350-550°C в течение 3-6 ч. Таким образом, получают катализатор А@Б, где катализатор А представляет собой ядро, а катализатор Б представляет собой оболочку. Когда методом физического нанесения катализатора А на катализатор Б необходимо приготовить катализатор Б@А, катализатор А и катализатор Б в вышеупомянутом методе можно поменять местами.

Пример 2. Приготовление катализатора А@Б методом химического нанесения катализатора Б на катализатор А. Сначала гранулированный катализатор А с определенной фракцией смешивают с раствором ZSM-5 и проводят реакцию соединения методом гидротермального синтеза. Более подробно этапы проведения работ см. в вышеописанном методе получения молекулярного сита ZSM-5. После завершения гидротермального синтеза получают катализатор А@ZSM-5. Затем катализатор А@ZSM-5 смешивают с раствором молекулярного сита Silicalite-1 и проводят реакцию соединения методом гидротермального синтеза. После завершения гидротермального синтеза катализатор промывают деионизированной водой до рН 7, сушат в течение ночи и прокаливают в муфельной печи при 500-600°C в течение 4-6 ч. Таким образом, получают катализатор А@Б, где катализатор А является ядром, а катализатор Б - оболочкой. При получении катализатора Б@А методом химического покрытия катализатора Б катализато-

ром А, сначала методом гидротермального синтеза готовят катализатор Б. Более подробно этапы проведения работ см. в вышеописанном методе получения молекулярного сита Zn/HZSM5@S1. Затем гранулированный катализатор Б смешивают с раствором катализатора А и проводят реакцию соединения методом гидротермального синтеза при температуре 220°C со скоростью вращения 2-5 об/мин в течение 24-72 ч. После завершения кристаллизации, полученный продукт охлаждают до комнатной температуры, затем промывают деионизированной водой до фильтрата с pH 7-8, сушат в течение ночи, а затем помещают в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1-3°C/мин до 550-650°C. После прокаливания в течение 4-8 ч получают катализатор Б@А, где катализатор Б представляет собой ядро, а катализатор А представляет собой оболочку.

В соответствии с последней задачей настоящего изобретения, предложенные катализаторы, а именно: катализатор ядро-оболочка и способ его получения по настоящему изобретению, а также композитный катализатор и способ его получения по настоящему изобретению, могут быть использованы для непосредственного получения п-ксилола из синтез-газа. Благодаря применению катализаторов по настоящему изобретению, из синтез-газа с высокой селективностью получен п-ксилол, при этом селективность п-ксилола в ксилоле также высока при сохранении высокой степени превращения синтез-газа.

До начала применения композитного катализатора согласно настоящему изобретению для каталитической реакции превращения синтез-газа в п-ксилол, композитный катализатор для восстановления необходимо подвергать предварительной обработке. Предпочтительные технологические условия предварительной обработки показаны ниже: восстановительный газ представляет собой чистый водород, температура предварительной обработки предпочтительно составляет 300-700°C, более предпочтительно 400-600°C, давление предварительной обработки предпочтительно составляет 0,1-1 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, объемная скорость водорода предпочтительно составляет 500-8000 ч⁻¹, более предпочтительно 1000-4000 ч⁻¹, и/или время предварительной восстановительной обработки предпочтительно составляет 2-10 ч, более предпочтительно 4-6 ч. После предварительной восстановительной обработки композитного катализатора проводят реакцию превращения синтез-газа в п-ксилол. При этом молярное отношение водорода к оксиду углерода в используемом синтез-газе предпочтительно составляет 0,1-5, более предпочтительно 1-4. Давление реакции предпочтительно находится в пределах 1-10 МПа, более предпочтительно в пределах 2-8 МПа. Температура проведения реакции предпочтительно находится в пределах 150-600°C, более предпочтительно в пределах 250-500°C. Объемная скорость находится в пределах 200-8000 ч⁻¹, более предпочтительно в пределах 500-5000 ч⁻¹.

При использовании композитного катализатора согласно настоящему изобретению для превращения синтез-газа, степень превращения синтез-газа может достигать более 55%, селективность п-ксилола в ксилоле может достигать более 70%, соответственно селективности п-ксилола значительно выше, чем в других методах при одинаковых условиях. Применяя композитный катализатор настоящего изобретения, синтез-газ можно превращать в п-ксилол за одну стадию, не используя многоступенчатый реактор, загруженный катализаторами различных типов. При этом технология проведения реакции проста и сам метод прост в эксплуатации. Процесс превращения синтез-газа, проходящий в присутствии катализатора настоящего изобретения, позволяет получать п-ксилол с более высокой селективностью, в тоже время сохраняя степень превращения СО на высоком уровне.

Примеры

Сравнительный пример 1

а. Получение катализатора Cr/Zn

23,6 г Cr(NO₃)₃·9H₂O и 9,0 г Zn(NO₃)₂·6H₂O растворили в 100 мл деионизированной воды. Полученный водный раствор смешанного нитрата и водный раствор (NH₄)₂CO₃ с концентрацией 1 моль/л (полученный растворением 9,6г (NH₄)₂CO₃ в 100 мл деионизированной воды) одновременно по каплям добавляли в химический стакан, содержащий небольшое количество деионизированной воды, для совместного осаждения. Во время процесса соосаждения температуру поддерживали постоянной на уровне 70°C, а pH поддерживали на уровне около 7, что контролировалось относительными скоростями потока двух растворов. После завершения процесса соосаждения образец выдержали при 70°C в течение 3 ч. Осадок отфильтровали и промыли деионизированной водой. Промытый осадок просушили в печи при 120°C в течение 12 ч, а затем прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 5 ч. Был получен катализатор для синтеза метанола, обозначаемый как Cr/Zn. При этом молярное отношение хрома к цинку в пересчете на элементы составило 2:1.

б. Получение молекулярного сита HZSM-5

Из источника кремния (TEOS), источника алюминия (Al(NO₃)₃·9H₂O), органического темплата (TPA), этанола и деионизированной воды приготовили смесь с молярным соотношением (2TEOS:0,02Al₂O₃:0,68TPAОН:8EtОН:120H₂O), перемешивали её при комнатной температуре в течение 6 ч, получили золь. Затем перемешанный золь перенесли в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, реактор герметизировали и провели кристаллизацию при температуре 180°C в течение 24 ч со скоростью вращения 2 об/мин. После завершения кристаллизации полученный продукт охладили до комнатной температуры и промыли деионизированной водой до фильтрата с pH 7, просушили в тече-

ние ночи. После чего поместили в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1°C/мин до 550°C и прокаливали в течение 6 ч. Таким образом, получили молекулярное сито ZSM-5, обозначаемое как HZSM-5. При этом в вышеупомянутом молекулярном сите ZSM-5, отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составило 46.

в. Получение бифункционального катализатора

Полученный катализатор Cr/Zn и порошок молекулярного сита HZSM-5 физически перемешали, измельчали в течение 10 мин, после чего сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-HZSM-5. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу молекулярного сита HZSM-5 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

0,5 г катализатора Cr/Zn-HZSM-5 закрепили в виде неподвижного слоя в реакторе высокого давления с неподвижным слоем. Далее непрерывно подавали синтез-газ с объемным отношением H_2 к CO 2:1, регулировали реакционное давление, чтобы оно было в пределах 5 МПа. Объемная скорость синтез-газа при этом составляла 1200 ч^{-1} , температура реакции - 400°C. После проведения реакции в течение 4 ч, продукт реакции и поступающий газ анализировали в режиме онлайн с помощью газовой хроматографии. Результаты приведены в таблице.

Сравнительный пример 2

а. Получение катализатора Cr/Zn.

Для получения катализатора Cr/Zn повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", описанный в сравнительном примере 1.

б. Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5

Для получения молекулярного сита HZSM-5 повторили процесс "Получение молекулярного сита HZSM-5", описанный в сравнительном примере 1. Затем 1,5 г молекулярного сита HZSM-5 добавили к водному раствору нитрата цинка с концентрацией 1 моль/л, непрерывно перемешивали при 80°C в течение 15 ч для ионного обмена. После завершения процесса ионного обмена полученный продукт охладили до комнатной температуры, промыли до фильтрата с pH 7-8, просушили в течение ночи. После чего прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. Таким образом, получили молекулярное сито Zn/ZSM-5. При этом содержание Zn составило 1 % от общего веса молекулярного сита Zn/ZSM-5.

в. Получение бифункционального катализатора

Повторили процесс "Получение бифункционального катализатора", описанный в сравнительном примере 1, но молекулярное сито HZSM-5 было замещено молекулярным ситом Zn/ZSM-5. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-Zn/ZSM-5. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу молекулярного сита Zn/ZSM-5 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", описанный в сравнительном примере 1, но вместо катализатора Cr/Zn-HZSM-5 использовали катализатор Cr/Zn-Zn/ZSM-5. Результаты реакции приведены в таблице

Пример 1

а. Получение катализатора C/Zn.

Для получения катализатора Cr/Zn повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", описанный в сравнительном примере 1.

б. Получение катализатора HZSM-5@S1

Для получения молекулярного сита HZSM-5 повторили процесс "Получение молекулярного сита HZSM-5", описанный в сравнительном примере 1.

Из источника кремния (TEOS), органического темплата (ТРАОН), этанола и деионизированной воды приготовили смесь с молярным отношением (1,00SiO₂:0,06ТРАОН:16,0EtOH:240H₂O), данную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4ч и получили раствор-предшественник молекулярного сита Silicalite-1. Приготовленное выше молекулярное сито HZSM-5 измельчили и вместе с полученным раствором-предшественником молекулярного сита Silicalite-1 перенесли в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, затем герметизировали реактор и провели кристаллизацию при температуре 180°C в течение 2 ч при скорости вращения 2 об/мин. После завершения кристаллизации полученный продукт охладили до комнатной температуры, затем промыли деионизированной водой до фильтрата с pH 7, просушили в течение ночи, после чего поместили в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1°C/мин до 550°C и прокаливали в течение 4 ч. В результате получили молекулярное сито HZSM-5@Silicalite-1, обозначаемое как HZSM-5@S1, где молекулярное сито HZSM-5 является ядром, а молекулярное сито Silicalite-1 является оболочкой. При этом весовое отношение молекулярного сита HZSM-5 к весу молекулярного сита Silicalite-1 составило 3:1.

в. Получение бифункционального катализатора

Повторили процесс "Получение бифункционального катализатора", описанный в сравнительном примере 1, но молекулярное сито HZSM-5 было замещено на катализатор HZSM-5@S1. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как

Cr/Zn-HZSM-5@S1. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу катализатора HZSM-5@S1 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили "Каталитический эксперимент", описанный в сравнительном примере 1, но вместо катализатора Cr/Zn-HZSM-5 использовали катализатор Cr/Zn-HZSM-5@S1. Результаты реакции приведены в таблице.

Пример 2

а. Получение катализатора Cr/Zn

Для получения катализатора Cr/Zn повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", описанный в сравнительном примере 1.

б. Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1

Для получения молекулярного сита Zn/ZSM-5 повторили процесс "Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5", описанный в сравнительном примере 2. Из источника кремния (TEOS), органического темплата (ТРАОН), этанола и деионизированной воды приготовили смесь с молярным отношением (1,0SiO₂:0,06ТРАОН:16,0EtOH:240H₂O), перемешивали её при комнатной температуре в течение 4 ч, получив таким образом раствор-предшественник молекулярного сита Silicalite-1. Приготовленное выше молекулярное сито HZSM-5 измельчили и вместе с полученным раствором-предшественником молекулярного сита Silicalite-1 перенесли в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, герметизировали реактор и провели кристаллизацию при температуре 180°C и скорости вращения 2 об/мин в течение 2 ч. После завершения кристаллизации полученный продукт охладили до комнатной температуры, промыли деионизированной водой до фильтрата с pH 7, просушили в течение ночи. После чего поместили в муфельную печь со скоростью повышения температуры 1°C/мин до 550°C и прокаливали в течение 4 ч. Таким образом, получили молекулярное сито HZSM-5@Silicalite-1, обозначаемое как HZSM-5@S1, где молекулярное сито HZSM-5 является ядром, а молекулярное сито Silicalite-1 является оболочкой. При этом весовое отношение молекулярного сита HZSM-5 к весу молекулярного сита Silicalite-1 составило 3:1.

На фиг. 1 показаны SEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5 и катализатора Zn/ZSM-5@S1, в том числе фото а) представляет собой SEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5, фото б) - SEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1. Из фиг. 1 видно, что до нанесения молекулярного сита Silicalite-1 размер Zn/ZSM-5 составлял 0,5-1 мкм, после нанесения покрытия из Silicalite-1 на Zn/ZSM-5, размер полученного молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 увеличился до 1,5-2 мкм. Можно сделать вывод, что молекулярное сито Silicalite-1 образовало оболочку ядра Zn/ZSM-5.

Для визуального подтверждения того, что молекулярное сито Zn/ZSM-5@S1 является катализатором типа ядро-оболочка, использовались STEM-фото и EDS-фото поверхности.

На фиг. 2 показано STEM-фото молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 и соответствующее изображение его поверхностного сканирования EDS, где: а представляет собой STEM-фото Zn/ZSM-5@S1, б - STEM-фото элемента Si; с - STEM-фото элемента Al; d - STEM-фото элемента O; е - STEM-фото элемента Zn; f - смешанное фото каждого элемента. Из фиг. 2 видно, что большая часть Zn нанесена на молекулярное сито ZSM-5, поэтому молекулярное сито Zn/ZSM-5@S1 представляет собой молекулярное сито типа ядро-оболочка, которое состоит из ядра Zn/ZSM-5 и оболочки Silicalite-1.

Таким образом, в молекулярном сите Zn/ZSM-5@S1 молекулярное сито Zn/ZSM-5 является ядром, а молекулярное сито Silicalite-1 является оболочкой, которая наносится на ядро.

в. Получение бифункционального катализатора

Повторили процесс "Получение бифункционального катализатора", описанный в сравнительном примере 1, но вместо молекулярного сита HZSM-5 использовали катализатор Zn/ZSM-5@S1. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу катализатора Zn/ZSM-5@S1 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили "Каталитический эксперимент", описанный в сравнительном примере 1, но вместо катализатора Cr/Zn-HZSM-5 использовали катализатор Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1. Результаты реакции приведены в таблице.

Сравнительный пример 3

Повторили "Каталитический эксперимент", описанный в сравнительном примере 1, но использовался только катализатор Cr/Zn, молекулярное сито при этом не использовалось. Результаты реакции приведены в таблице.

Сравнительный пример 4

а. Получение катализатора Cr/Zn

Для получения катализатора Cr/Zn повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", описанный в сравнительном примере 1.

б. Получение β-молекулярного сита

Из источника кремния (SiO₂), источника алюминия (изопропоксид алюминия), органического тем-

плата (TEAON), NaOH и деионизированной воды приготовили смесь с молярным отношением ($1\text{SiO}_2:0,023\text{Al}_2\text{O}_3:0,0425\text{TEAON}:0,049\text{NaOH}:6,8\text{H}_2\text{O}$), перемешивали данную смесь при комнатной температуре в течение 6 ч и получили золь. Затем перемешанный золь перенесли в реактор кристаллизации с футеровкой из политетрафторэтилена, герметизировали реактор и провели кристаллизацию при температуре 150°C в течение 72 ч со скоростью вращения 2 об/мин. После завершения кристаллизации полученный продукт охладили до комнатной температуры, промыли деионизированной водой до фильтрата с pH 7, просушили в течение ночи. После чего поместили в муфельную печь со скоростью повышения температуры $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 550°C и прокаливали в течение 6ч. В итоге получили β -молекулярное сито. При этом молярное отношение Si/Al в указанном β -молекулярном сите составило 20.

в. Получение бифункционального катализатора

Повторили процесс "Получение бифункционального катализатора", описанный в сравнительном примере 1, но молекулярное сито HZSM-5 было замещено β -молекулярным ситом. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn- β , где весовое соотношение катализатора Cr/Zn к β -молекулярному ситу составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", описанный в сравнительном примере 1, но вместо катализатора Cr/Zn-HZSM-5 использовали катализатор Cr/Zn- β . Результаты реакции приведены в таблице.

Сравнительный пример 5

б. Получение физического смешанного катализатора HZSM-5@S1

Повторили процесс "Получение катализатора HZSM-5@S1", описанный в примере 1, но молекулярное сито HZSM-5 и молекулярное сито Silicalite-1 были физически смешаны. Таким образом, был получен бифункциональный катализатор, обозначаемый HZSM-5&S1.

При этом весовое отношение молекулярного сита HZSM-5 к весу молекулярного сита Silicalite-1 составило 3:1.

в. Получение бифункционального катализатора

Повторили процесс "Получение бифункционального катализатора", описанный в сравнительном примере 1, но вместо молекулярного сита HZSM-5 использовали катализатор HZSM-5&S1. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-HZSM-5&S1. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу катализатора HZSM-5&S1 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", описанный в примере 1, но вместо катализатора Cr/Zn-HZSM-5 использовали катализатор Cr/Zn-HZSM-5&S1. Результаты реакции приведены в таблице.

Сравнительный пример 6

Повторили процессы "Получение катализатор Cr/Zn" и "Получение молекулярного сита Zn ZSM-5@S1", описанные в примере 2, получили соответственно катализатор Cr/Zn и катализатор Zn/ZSM-5@S1.

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", описанный в примере 2, но катализатор Cr/Zn и катализатор Zn/ZSM-5@S1 не смешивали, оба катализатора были отдельно закреплены в виде неподвижного слоя в двух секциях реактора высокого давления с неподвижным слоем, в середине их разделили кварцевой ватой. Относительно направления потока газа секция с катализатором Cr/Zn находилась впереди, а секция с катализатором Zn/ZSM-5@S1 - сзади. Результаты приведены в таблице.

Пример 3

а. Получение катализатора Fe/Zn/Cu

9,0 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 3,8 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,3 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворили в 200 мл деионизированной воды, получив водный раствор, содержащий железо, цинк и медь. 10,0 г Na_2CO_3 растворили в 100 мл деионизированной воды, получив водный раствор карбоната натрия. Оба раствора осаждали, добавляя по каплям в химический стакан с небольшим количеством деионизированной воды, непрерывно перемешивая и поддерживая температуру на уровне 85°C , а значение pH в пределах 8-8,5, что контролировалось относительными скоростями потока двух растворов. После завершения осаждения, выпавший осадок выдержали при 85°C в течение 2 ч, затем отфильтровали и промыли деионизированной водой. Промытый осадок просушили в сушильном шкафу при 120°C в течение 12 ч. После чего прокаливали в муфельной печи при 320°C в течение 5 ч. Таким образом, был получен катализатор для синтеза метанола, обозначаемый как Fe/Zn/Cu. При этом молярное отношение металлов в пересчете на элементы в этом катализаторе составило: Fe/Zn/Cu= 55:32:13.

б. Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1

Повторили процесс "Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1" в примере 2. В результате получили молекулярное сито Zn/ZSM-5@S1.

в. Получение бифункционального катализатора

Провели физическое перемешивание полученного катализатора Fe/Zn/Cu с порошком молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1, затем измельчали в течение 10 мин и сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Fe/Zn/Cu-Zn/ZSM-5@S1. При этом весовое отношение катализатора Fe/Zn/Cu к весу молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 2, но вместо катализатора Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1 использовали катализатор Fe/Zn/Cu-Zn/ZSM-5@S1. Результаты приведены в таблице.

Пример 4

а. Получение катализатора Zr/Zn

Пропитали 2,0 г ZrO₂ водным раствором нитрата цинка с концентрацией 1 моль/л, затем просушили его при 120°C в течение ночи, после чего прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 3 ч. Таким образом, получили катализатор ZrO₂-ZnO. При этом молярное отношение Zr/Zn в пересчете на элементы составило 13,5:1.

б. Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1

Повторили процесс "Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1", рассмотренный в примере 2. В результате получили молекулярное сито Zn/ZSM-5@S1.

в. Получение бифункционального катализатора

Физически смешали полученный катализатор Zr/Zn с порошком молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1, измельчали в течение 10 мин, а затем сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Zr/Zn-Zn/ZSM-5@S1. При этом весовое отношение Zr/Zn катализатора к весу молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 2, но вместо катализатора Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1 использовали катализатор Zr/Zn-Zn/ZSM-5@S1. Результаты приведены в таблице.

Пример 5

а. Получение катализатора Cr/Zn/Al

23,6 г Cr(NO₃)₃·9H₂O, 9,0 г Zn(NO₃)₂·6H₂O и 5,4 г Al(NO₃)₃·9H₂O растворили в 100 мл деионизированной воды. Методом совместного осаждения, таким же, как в процессе получения катализатора Cr/Zn в сравнительном примере 1, получили катализатор Cr/Zn/Al, где молярное отношение Cr/Zn/Al в пересчете на элементы составило: 4:2:1.

б. Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1

Повторили процесс "Получение молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1", рассмотренный в примере 2. Таким образом, получили молекулярное сито Zn/ZSM-5@S1.

в. Получение бифункционального катализатора

Физически смешали полученный катализатор Cr/Zn/Al с порошком молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1, затем измельчали в течение 10 мин, после чего сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn/Al-Zn/ZSM-5@S1. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn/Al к весу молекулярного сита Zn/ZSM-5@S1 составило 3:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 2, но вместо катализатора Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1 использовали катализатор Cr/Zn/Al-Zn/ZSM-5@S1. Результаты приведены в таблице.

Пример 6

а. Получение катализатора Cr/Zn.

Повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили катализатор Cr/Zn.

б. Получение Ag/ZSM-5@S1 молекулярного сита

Повторили процесс "Получение молекулярного сита HZSM-5", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили молекулярное сито HZSM-5. Затем 1,5 г молекулярного сита HZSM-5 добавили к водному раствору нитрата серебра с концентрацией 1 моль/л. Смесь непрерывно перемешивали при 80°C в течение 15 ч для ионного обмена. После завершения процесса ионного обмена полученный продукт охладили до комнатной температуры, промыли до фильтрата с pH 7-8, просушили в течение ночи. После чего прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. В результате получили молекулярное сито Ag/ZSM-5. При этом содержание Ag составило 1 вес.% от общего веса молекулярного сита Ag/ZSM-5.

Повторили процесс "Получение катализатора HZSM-5@S1", рассмотренный в примере 1, но вместо молекулярного сита HZSM-5 использовали Ag/ZSM-5. В результате получили молекулярное сито

Ag/ZSM-5@Silicalite-1, обозначаемый как Ag/ZSM-5@S1, где молекулярное сито Ag/ZSM-5 является ядром, а молекулярное сито Silicalite-1 является оболочкой. При этом весовое отношение молекулярного сита Ag/ZSM-5 к весу молекулярного сита Silicalite-1 составило 3:1.

в. Получение бифункционального катализатора

Физически смешали полученный катализатор Cr/Zn с порошком молекулярного сита Ag/ZSM-5@S1, измельчали в течение 10 мин, после чего сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-Ag/ZSM-5@S1. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу молекулярного сита Ag/ZSM-5@S1 составило 1:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 2, но использовали катализатор Cr/Zn-Ag/ZSM-5@S1 вместо катализатора Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1. Результаты приведены в таблице.

Пример 7

а. Получение катализатора Cr/Zn

Повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили катализатор Cr/Zn.

б. Получение катализатора HZSM-5@MgO

Повторили процесс "Получение молекулярного сита HZSM-5", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили молекулярное сито HZSM-5. 2,0 г молекулярного сита HZSM-5 пропитали водным раствором нитрата магния с концентрацией 1 моль/л, затем просушили при 120°C в течение ночи. После чего прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. В результате получили молекулярное сито, обозначаемое как HZSM-5@MgO, где молекулярное сито HZSM-5 является ядром, а MgO является оболочкой. При этом содержание MgO составило 1 вес.% от общего веса молекулярного сита HZSM-5@MgO.

в. Получение бифункционального катализатора

Физически смешали полученный катализатор Cr/Zn с порошком катализатора HZSM-5@MgO, измельчали его в течение 10 мин, после чего сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-HZSM-5@MgO. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу катализатора HZSM-5@MgO составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

0,5 г. катализатора Cr/Zn-HZSM-5@MgO загрузили неподвижным слоем в реактор высокого давления с неподвижным слоем, после чего непрерывно пропускали синтез-газ с

объемным отношением H₂ к CO 2:1. Поддерживали давление реакции в пределах 3 МПа, объемную скорость - 1200ч⁻¹ и температуру реакции - 400°C. После проведения реакции в течение 4 ч, продукт реакции и поступающий газ анализировали в режиме онлайн с помощью газовой хроматографии. Свойства реакции приведены в таблице. Пример 8

а. Получение катализатора Cr/Zn

Повторили процесс "Получение катализатора Cr/Zn", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили катализатор Cr/Zn.

б. Получение молекулярного сита HZSM-5@SiO₂

Повторили процесс "Получение молекулярного сита HZSM-5", рассмотренный в сравнительном примере 1. В результате получили молекулярное сито HZSM-5. Мембрану SiO₂ полученную методом Штобера, 1,0г молекулярного сита HZSM-5, 5-10 мкл TEOS и 15 мл этанола поместили в химический стакан емкостью 20 мл, а затем по каплям добавили в него 2,3 мл водного раствора аммиака с весовой концентрацией 25%, затем перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции полученный продукт промыли этанолом до фильтрата с pH 7, просушили в течение ночи. После чего прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. В результате получили катализатор, обозначаемый как HZSM-5@SiO₂. Чтобы сделать пленку SiO₂ однородной, эту процедуру можно выполнять 2-3 раза. При этом, наконец, содержание SiO₂ составило 1 вес.% от общего веса молекулярного сита HZSM-5@SiO₂.

в. Получение бифункционального катализатора

Физически перемешали полученный катализатор Cr/Zn с порошком катализатора HZSM-5@SiO₂, измельчали в течение 10 мин, после чего сформовали в таблетки. В результате методом механического перемешивания получили бифункциональный катализатор, обозначаемый как Cr/Zn-HZSM-5@SiO₂. При этом весовое отношение катализатора Cr/Zn к весу катализатора HZSM-5@SiO₂ составило 2:1.

г. Каталитический эксперимент

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 2, но вместо катализатора Cr/Zn-Zn/ZSM-5@S1 использовали катализатор Cr/Zn-HZSM-5@SiO₂. Результаты реакции приведены в таблице.

Сравнительный пример 7

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 3, но использовали только катализатор Fe/Zn/Cu, молекулярное сито при этом не использовалось. Результаты приведены в

таблице.

Сравнительный пример 8

Повторили процесс "Каталитический эксперимент", рассмотренный в примере 4, но использовали только катализатор Zr/Zn, молекулярное сито не использовалось. Результаты приведены в таблице.

Номер примера	Степень Превращения (%)	Селективность(%)							
		CO	MeOH +DME	CH ₄	C ₂ -C ₅	Прочее	OX	MX	PX
Срав.пример 1	61.0	0	2.4	41.4	39.5	6.1	0.1	10.5	62.9
Срав.пример 2	55.2	0	2.4	44.5	34.9	4.9	0.3	13.0	71.4
Пример 1	66.4	0	3.2	38.5	41.7	3.9	0.3	12.4	74.7
Пример 2	55.0	0	4.4	33.6	26.3	0.4	0	35.3	99.0
Срав.пример 3	27.5	54.1	30.4	14.0	1.5	0	0	0	-
Срав.пример 4	62.8	0	9.0	65.1	19.9	1.6	1.4	3.0	50.0
Срав.пример 5	54.6	0	3.0	35.9	42.4	7.5	1.7	9.5	50.8
Срав.пример 6	34.5	0.3	26.8	59.1	11.0	0.7	0	2.1	75.0
Пример 3	80.9	0	11.8	35.4	28.3	6.0	0.5	18.0	73.5
Пример 4	55.4	0	12.0	21.9	40.9	6.0	0.2	19.0	75.4
Пример 5	66.8	0	5.8	38.7	34.0	5.5	0.1	15.9	73.9
Пример 6	58.0	0	9.0	32.2	32.0	4.7	5.4	16.7	62.3
Пример 7	53.7	0	3.2	35.6	37.4	6.5	1.7	15.6	65.5
Пример 8	56.7	0	2.7	32.8	38.3	8.3	0.3	17.6	67.2
Срав.пример 7	71.6	0	12.0	40.2	36.8	4.7	1.7	4.6	41.8
Срав.пример 8	8.0	55.0	8.0	12.0	15.0	0	0	0	-

Примечание: MeOH: Метанол;

DME: Метилвый эфир C₂-C₅; Углеводороды C₂-C₅;

Прочее: все остальные продукты MX: м-ксилол OX: о- ксилол;

PX: п-ксилол;

PX/X: Селективность п-ксилола в ксилоле.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор типа ядро-оболочка для прямого получения п-ксилола из синтез-газа, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими элементами M, выбранными из группы элементов Sn, Zn, Mg, Co, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, Ca, Ba, и Mn, или любой их смесью, а оболочку выбирают из одного или нескольких следующих материалов: мембраны углерода, цеолита Silicalite-1, графена, материала с металлоорганической каркасной структурой (MOF), графита, активированного угля, при этом в молекулярном сите ZSM-5 H-типа, модифицированном элементом M (M-ZSM-5), содержание элемента M составляет 0,5-15 вес.% от общего веса молекулярного сита M-ZSM-5, а весовое отношение ядра к оболочке составляет 10:1-1:10.

2. Катализатор по п.1, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, где H частично или полностью замещен Zn или любой его смесью; и/или оболочку выбирают из цеолита Silicalite-1; содержание Zn в модифицированном молекулярном сите ZSM-5 H-типа (Zn-ZSM-5) составляет 1-10 вес.%, предпочтительно 1-5 вес.%.

3. Катализатор по п.1 или 2, где обычное весовое отношение ядра к оболочке составляет 5:1-1:5, предпочтительно 5:1-1:1.

4. Способ получения катализатора типа ядро-оболочка по любому из пп.1-3, включающий следующие этапы:

1) получение ядра в форме гранул, где ядро представляет собой молекулярное сито ZSM-5 H-типа и модифицированное молекулярное сито ZSM-5 H-типа, в котором группа H полностью или частично замещена одним или несколькими элементами M, выбранными из группы элементов Sn, Zn, Mg, Co, Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, Ca, Ba, и Mn или любой их смесью; и 2) нанесение на поверхность гранулированного ядра одного или нескольких видов материалов, выбранных из углеродной мембраны, цеолита Silicalite-1, графена, материала с металлоорганической каркасной структурой (MOF), графита, активированного угля.

5. Композитный катализатор для прямого получения п-ксилола из синтез-газа, включающий:

а) катализатор А для каталитической реакции превращения синтез-газа в метанол, включающий первый металлический компонент и второй металлический компонент или состоящий из первого металлического компонента и второго металлического компонента,

причем первый металлический компонент выбирают из группы элементов Cr, Fe, Zr, In, Ga, Co, Cu, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, второй металлический компонент выбирают из группы элементов Zn, Na, Al, Ag, Ce, K, Mn, Pd, Ni, La, V, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, и

б) катализатор Б для каталитической реакции образования ксилола, представляющий собой катализатор типа ядро-оболочка по любому из пп.1-3,

при этом композитный катализатор находится в виде смеси катализатора А и катализатора Б; или катализатор А физически или химически нанесён на катализатор Б, или катализатор Б физически или химически нанесён на катализатор А.

6. Катализатор по п.5, где в катализаторе А первый металлический компонент представляет собой элемент, выбранный из группы элементов Cr, Co, Cu, Zr, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси, и/или второй металлический компонент представляет собой элемент, выбранный из Zn, Al, их оксидов, их сложных оксидов или любой их смеси; предпочтительно катализатор А представляет собой $ZnO-Cr_2O_3$.

7. Катализатор по п.5 или 6, где молярное отношение первого металлического компонента ко второму металлическому компоненту в катализаторе А в пересчете на металлические элементы составляет 1000:1-1:100, предпочтительно 100:1-1:50, более предпочтительно 10:1-1:10 и наиболее предпочтительно 3:1-1:3.

8. Катализатор по любому из пп.5-7, где весовое отношение катализатора А к весу катализатора Б составляет 1:99-99:1, предпочтительно 20:80-80:20, более предпочтительно 30:70-70:30, наиболее предпочтительно 50:50-75:25.

9. Способ получения композитного катализатора по любому из пп.5-8, включающий следующие этапы:

1) отдельное приготовление порошка катализатора А и порошка катализатора Б; и

2а) смешивание порошка катализатора А и порошка катализатора Б с любым связующим веществом и последующее формование композитного катализатора; или

2б) раздельное формование порошка катализатора А и порошка катализатора Б с получением формованного тела катализатора А и формованного тела катализатора Б и затем смешивание этих формованных тел вместе; или

2в) нанесение физическим или химическим методом катализатора Б в качестве оболочки на катализатор А, используемый в качестве ядра, в результате чего получают катализатор А@Б; или

2г) нанесение физическим или химическим методом катализатора А в качестве оболочки на катали-

затор Б, используемый в качестве ядра, в результате чего получают катализатор Б@А.

10. Способ получения композитного катализатора по п.9, где физический метод нанесения катализатора включает следующие этапы:

пропитку связующей жидкостью гранулированного катализатора А или Б,
удаление избытка связующей жидкости,
нанесение катализатора А или Б путем быстрого вращения колбы со смесью катализаторов,
сушку,
прокаливание,

после чего получают катализатор А@Б, где катализатор А является ядром, а катализатор Б - оболочкой, или катализатор Б@А, где катализатор Б является ядром, а катализатор А - оболочкой.

11. Способ получения композитного катализатора по п.9, где химический метод нанесения катализатора включает следующие этапы:

смешивание гранулированного катализатора А с раствором ZSM-5, с последующей реакцией соединения путем гидротермального синтеза,

смешивание полученного катализатора А@ZSM-5 с раствором молекулярного сита Silicalite-1 с последующей реакцией соединения путем гидротермального синтеза,

промывку деионизированной водой до pH 7,

сушку,

прокаливание,

после чего получают катализатор А@Б, или

смешивание гранулированного катализатора Б с раствором катализатора А с последующей реакцией соединения путем гидротермального синтеза,

охлаждение,

промывку до pH 7-8,

сушку,

прокаливание,

в результате чего получают катализатор Б@А.

12. Способ по п.9, где катализатор А получают любым из следующих методов: методом последовательной пропитки, методом совместной пропитки, методом обработки мочевиной или методом совместного осаждения при следующих предпочтительных технологических условиях:

средой прокаливания является воздух; и/или

температура прокаливания составляет 200-700°C, предпочтительно 400-600°C; и/или

время прокаливания составляет 3-8 ч, предпочтительно 4-6 ч.

13. Применение катализатора ядро-оболочка по любому из пп.1-3 для прямого получения п-ксилола из синтез-газа.

14. Применение по п.13, где молярное отношение водорода к оксиду углерода в синтезе-газе составляет 0,1-5, предпочтительно 1-4; давление реакции составляет 1-10 МПа, предпочтительно 2-8 МПа; температура реакции составляет 150-600°C, предпочтительно 250-500°C; и/или объемная скорость составляет 200-8000 ч⁻¹, предпочтительно 500-5000 ч⁻¹.

15. Применение по п.14, где перед подачей синтез-газа сначала проводят предварительную восстановительную обработку катализатора при следующих технологических условиях:

восстановительным газом является чистый водород;

температура предварительной обработки составляет 300-700°C, предпочтительно 400-600°C;

давление при предварительной обработке составляет 0,1-1 МПа, предпочтительно 0,1-0,5 МПа;

объемная скорость водорода для предварительной обработки составляет 500-8000 ч⁻¹, предпочтительно 1000-4000 ч⁻¹; и/или

время предварительной восстановительной обработки составляет 2-10 ч, предпочтительно 4-6 ч.

16. Применение композитного катализатора по любому из пп.5-8 для прямого получения п-ксилола из синтез-газа.

17. Применение по п.16, где молярное отношение водорода к оксиду углерода в синтезе-газе составляет 0,1-5, предпочтительно 1-4, давление реакции составляет 1-10 МПа, предпочтительно 2-8 МПа, температура реакции составляет 150-600°C, предпочтительно 250-500°C, и/или объемная скорость составляет 200-8000 ч⁻¹, предпочтительно 500-5000 ч⁻¹.

18. Применение по п.17, где перед подачей синтез-газа сначала проводят предварительную восстановительную обработку композитного катализатора при следующих технологических условиях:

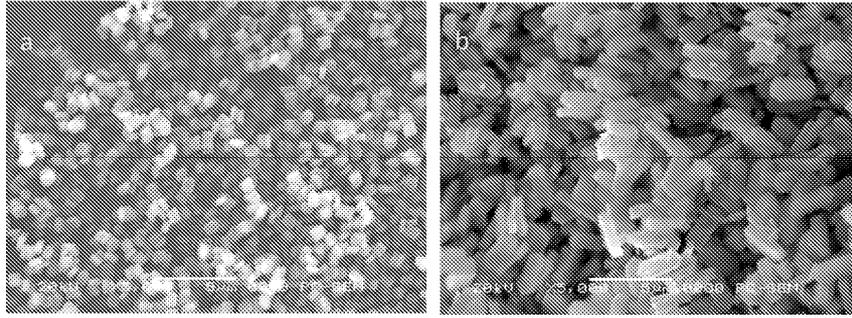
восстановительным газом является чистый водород;

температура предварительной обработки составляет 300-700°C, предпочтительно 400-600°C;

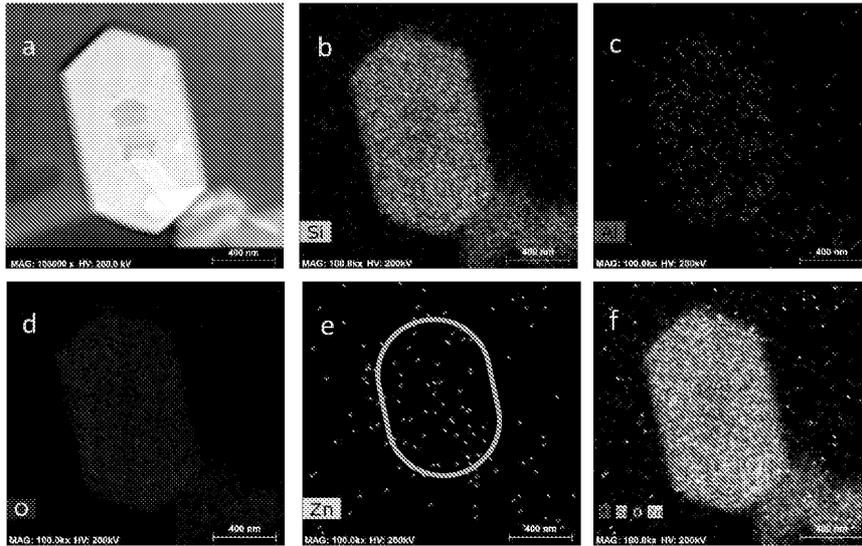
давление при предварительной обработке составляет 0,1-1 МПа, предпочтительно 0,1-0,5 МПа;

объемная скорость водорода для предварительной обработки составляет 500-8000 ч⁻¹, предпочтительно 1000-4000 ч⁻¹; и/или

время предварительной восстановительной обработки составляет 2-10 ч, предпочтительно 4-6 ч.



Фиг. 1



Фиг. 2

