



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
С07С 5/333 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2018141252, 03.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.05.2017

Дата регистрации:
25.01.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.05.2016 US 62/333,313

(43) Дата публикации заявки: 25.05.2020 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 25.01.2021 Бюл. № 3

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.11.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2017/030782 (03.05.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/196602 (16.11.2017)

Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр.
1, секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

**ПРЕТЦ Мэттью Т. (US),
ЛО Линь (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК
(US)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2005/077867 A2, 25.08.2005. US
2008194891 A1, 14.08.2008. US 2010236985 A1,
23.09.2010. RU 2214383 C1, 20.10.2003.

(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

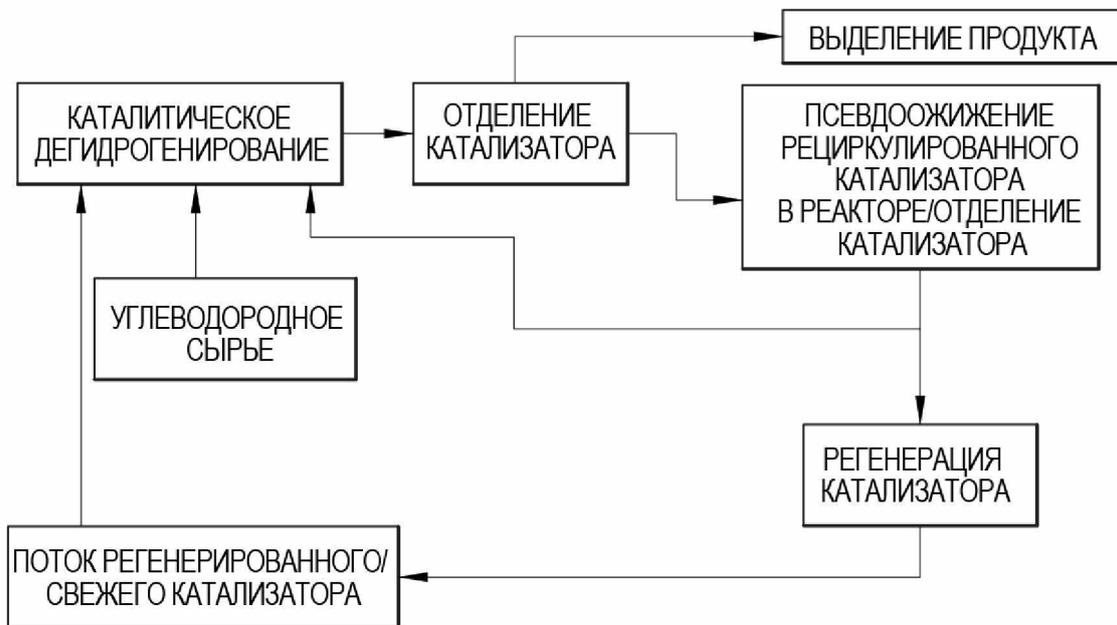
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу каталитического дегидрирования, включающему: смешивание псевдоожигающего газа, который включает метан, природный газ, этан, водород, азот или любую их комбинацию, с потоком псевдоожигающего катализатора в секции для псевдоожигания рециркулированного катализатора реактора с образованием потока рециркулированного катализатора; поток псевдоожигающего катализатора прошел через реактор каталитического дегидрирования и

вышел из зоны отделения катализатора; подачу части потока псевдоожигающего катализатора для регенерации катализатора; и рециркуляцию потока рециркулированного катализатора либо напрямую, либо косвенно в реактор каталитического дегидрирования. Использование предлагаемого способа позволяет рециркулировать катализатор дегидрирования при сохранении его активности и селективности. 12 з.п. ф-лы, 9 ил., 1 табл., 6 пр.

RU 2 741 300 C2

RU 2 741 300 C2



Фиг.1

RU 2741300 C2

RU 2741300 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07C 5/333 (2020.08)

(21)(22) Application: **2018141252, 03.05.2017**

(24) Effective date for property rights:
03.05.2017

Registration date:
25.01.2021

Priority:

(30) Convention priority:
09.05.2016 US 62/333,313

(43) Application published: **25.05.2020 Bull. № 15**

(45) Date of publication: **25.01.2021 Bull. № 3**

(85) Commencement of national phase: **23.11.2018**

(86) PCT application:
US 2017/030782 (03.05.2017)

(87) PCT publication:
WO 2017/196602 (16.11.2017)

Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**PRETTS Mettyu T. (US),
LO Lin (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOUBL TEKNOLODZHIZ LLK (US)

(54) **CATALYTIC DEHYDROGENATION METHOD**

(57) Abstract:

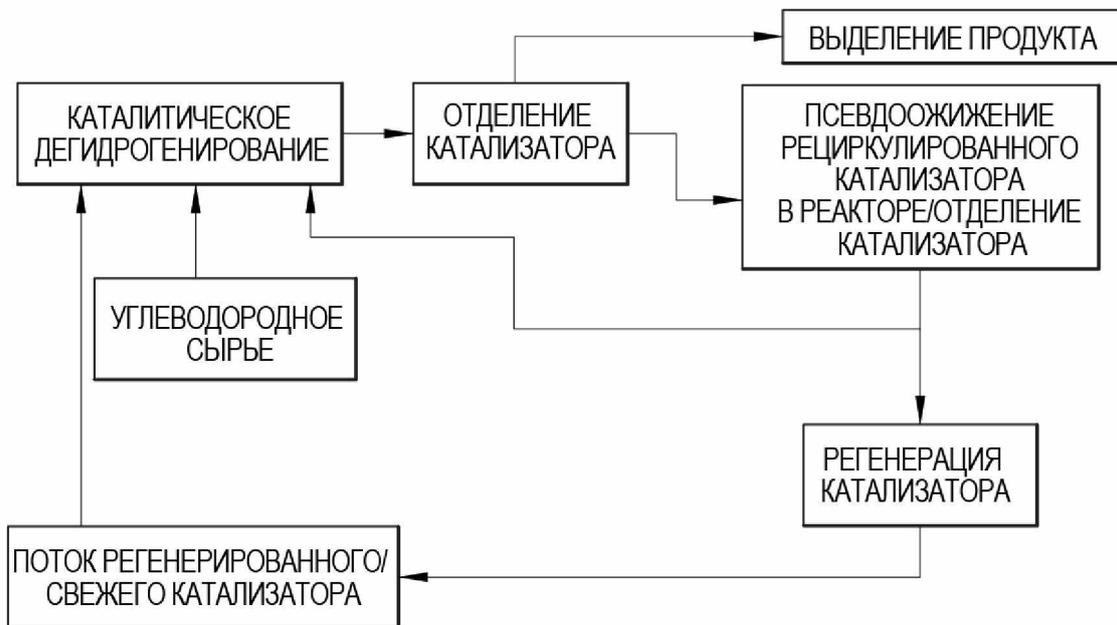
FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method for catalytic dehydrogenation involving: mixing of the fluidised gas, which includes methane, natural gas, ethane, hydrogen, nitrogen or any combination thereof, with the stream of the fluidised catalyst in the section for fluidisation of the recycled catalyst of the reactor to form a stream of a recycled catalyst; flow of fluidised catalyst passed through catalytic dehydrogenation

reactor and left catalyst separation zone; feeding part of stream of fluidised catalyst for catalyst regeneration; and recycling the recycled catalyst stream either directly or indirectly to the catalytic dehydrogenation reactor.

EFFECT: use of disclosed method enables to recycle dehydrogenation catalyst while maintaining its activity and selectivity.

13 cl, 9 dwg, 1 tbl, 6 ex



Фиг.1

RU 2741300 C2

RU 2741300 C2

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США № 62/333313, поданной 9 мая 2016 года, содержание которой включено в данный документ в полном объеме посредством ссылки.

5 Область техники

Раскрытие изобретения относится к способу каталитического дегидрирования.

Уровень техники

Известно, что ряд олефинов и диолефинов широко используется в различных химических процессах, как в качестве исходных материалов, так и в качестве
10 промежуточных продуктов. Они могут включать, в качестве неограничивающего примера, этилен, пропилен, бутен, изобутен и бутadiен. Хотя олефины и диолефины могут быть побочными продуктами некоторых промышленных процессов, таких как крекинг с псевдооживленным катализатором, возрастающая потребность в олефинах мотивирует развитие производства олефинов и/или диолефинов «по требованию».
15 Одним из таких способов «по требованию» является каталитическое дегидрирование парафинов и/или других дегидрируемых углеводородов.

В способах каталитического дегидрирования катализатор, прошедший через реактор каталитического дегидрирования один или более раз, может по-прежнему иметь
20 значительный уровень активности. Такой использованный катализатор, который сохраняет некоторую активность, упоминается как использованный катализатор. Катализатор, который практически не обладает активностью, упоминается как отработанный катализатор. Катализаторы дегидрирования обычно отделяют от потока продукта после выхода из реактора каталитического дегидрирования. После такого
25 разделения все или часть частиц катализатора могут быть направлены на регенерацию. Поскольку некоторые отделенные частицы катализатора используются и сохраняют некоторую активность, экономическая выгода может быть получена в результате рециркуляции части отделенного катализатора. Кроме того, рециркуляция катализатора дегидрирования может позволить регулировать температуру подачи катализатора и
30 объемную скорость реактора. Целесообразно контролировать температуру катализатора в реакторе, поскольку слишком высокие температуры приводят к плохой селективности. Кроме того, объемная скорость реактора может регулироваться посредством потока рециркулированного катализатора, что позволяет контроллерам способа реагировать на дезактивированный катализатор или потенциальные просчеты при масштабировании.

35 В обычных системах крекинга с псевдооживленным катализатором пар используется в качестве отделяющего газа для удаления любых углеводородов, увлеченных рециркулированным катализатором. Пар является желательным при каталитическом дегидрировании парафинов, поскольку он будет конденсироваться и легко отделяться от углеводородов путем образования отдельной и особой фазы. Однако пар сильно
40 дезактивирует катализатор при соответствующих температурах, как можно видеть на фиг. 9, которая иллюстрирует снижение активности с 45 до 18%.

Данное раскрытие относится к указанным проблемам, предлагая способ рециркуляции используемого катализатора дегидрирования при сохранении активности катализатора и его селективности.

45 Сущность изобретения

В одном варианте осуществления изобретение обеспечивает способ каталитического дегидрирования, включающий смешивание псевдооживляющего газа, который содержит метан, природный газ, этан, водород, азот или любую их комбинацию с

псевдооживленным потоком катализатора, прошедшим через каталитический реактор дегидрирования и вышедшим из зоны отделения катализатора с образованием потока рециркулированного катализатора; и рециркуляцию потока рециркулированного катализатора либо напрямую, либо косвенно в реактор каталитического дегидрирования.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую первый вариант осуществления предлагаемого способа, в котором зона отделения секции отделения катализатора также представляет собой зону рециркуляции псевдооживленного катализатора реактора;

фиг. 2 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую второй вариант осуществления предлагаемого способа, в котором зона отделения секции отделения катализатора также представляет собой зону рециркуляции псевдооживленного катализатора реактора;

фиг. 3 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую первый вариант осуществления предлагаемого способа, как показано на фиг. 1, за исключением того, что зона отделения секции отделения катализатора отделена от зоны рециркуляции псевдооживленного катализатора реактора;

фиг. 4 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую второй вариант осуществления предлагаемого способа, как показано на фиг. 2, за исключением того, что зона отделения секции отделения катализатора отделена от зоны рециркуляции псевдооживленного катализатора реактора;

фиг. 5 представляет собой схематическую иллюстрацию одной конфигурации оборудования для одного варианта осуществления предлагаемого способа, в которой поток рециркуляции катализатора направляется непосредственно в реактор;

фиг. 6 представляет собой схематическую иллюстрацию одной конфигурации оборудования для другого варианта осуществления предлагаемого способа, в котором поток рециркуляции катализатора направляется в зону смешивания перед подачей в реактор;

фиг. 7 представляет собой схематическую иллюстрацию одной конфигурации оборудования для одного варианта осуществления предлагаемого способа, в котором зона отделения катализатора включает боковую отпарную секцию, используемую в качестве зоны псевдооживления рециркулированного катализатора реактора, и поток рециркуляции катализатора направляют непосредственно в реактор;

фиг. 8 представляет собой схематическую иллюстрацию одной конфигурации оборудования для другого варианта осуществления предлагаемого способа, в котором зона отделения катализатора включает боковую отпарную секцию, используемую в качестве зоны псевдооживления рециркулированного катализатора реактора, и поток рециркуляции катализатора направляют в зону смешивания перед подачей в реактор;

и
фиг. 9 представляет собой график, описывающий дезактивацию катализатора дегидрирования паром.

Подробное описание сущности изобретения

В описании раскрыт способ каталитического дегидрирования, включающий смешивание псевдооживляющего газа, который содержит метан, природный газ, этан, водород, азот или любую их комбинацию с потоком псевдооживленного катализатора, который прошел через реактор каталитического дегидрирования и вышел из зоны отделения катализатора с образованием рециркулированного потока катализатора; и

рециркуляцию потока рециркулированного катализатора либо прямо, либо косвенно в реактор каталитического дегидрирования. Псевдоожигающий газ, используемый в вариантах осуществления способа, описанного в данном документе, представляет собой псевдоожигающий газ, который содержит метан, природный газ, этан, водород, азот или любую их комбинацию.

Способ по изобретению может быть использован в сочетании с любым способом каталитического дегидрирования для целей получения олефинов и/или диолефинов. Заявка на патент США 62/139938, РСТ опубликованная международная заявка 2005/077867 и РСТ опубликованная заявка США 16/2112, раскрытие которых включено в данный документ во всей своей полноте, описывают некоторые такие производственные способы. Сырьем для таких процессов каталитического дегидрирования являются насыщенные или частично насыщенные углеводороды («углеводородное сырье»). Углеводородное сырье может включать в себя один или более из: 1) парафиновые углеводородные соединения, предпочтительно низший алкан, имеющий от 2 до 6 атомов углерода, но более предпочтительно менее чем 5 атомов углерода, например этан, пропан, изобутан и н-бутан, приводящие к соответствующему олефину, а именно этилену, пропилену, изобутилену и н-бутилену соответственно, и 2) алкилароматическое углеводородное соединение, предпочтительно низшее алкилароматическое углеводородное соединение, такое как, например, этилбензол, пропилбензол, изопротилбензол и метилэтилбензол, приводящие к соответствующему винилароматическому углеводородному соединению (то есть «алкенилароматическому»), а именно стиролу, кумолу или альфа-метилстиролу. Описаны несколько вариантов осуществления настоящего изобретения, включающих как одновременное, так и отдельное дегидрирование низших алканов и алкилароматических соединений. Изобретение полезно для получения стирола и этилена из этилбензола и этана, соответственно. Аналогично, кумол и пропилен могут быть получены из пропилбензола и пропана, соответственно. Специалист в данной области техники легко признает возможность использования другого потенциального углеводородного сырья.

На фиг. 1 и 2 представлены блок-схемы, иллюстрирующие две основные методологии для осуществления вариантов осуществления настоящего изобретения. На фиг. 1 изображено каталитическое дегидрирование углеводорода в присутствии катализатора дегидрирования. Полученный псевдоожиганный продукт дегидрирования и использованный поток катализатора подвергают процедуре отделения катализатора, при этом извлекается поток олефинового продукта, который направляется на последующее извлечение продукта. Затем отделенные частицы псевдоожиганного катализатора подвергают комбинированной стадии отделения и псевдоожигания рециркулированного катализатора. Как показано на обеих фиг. 1 и 2, некоторая часть отделенного псевдоожиганного катализатора будет подана для регенерации катализатора. После стадии псевдоожигания рециркулированного катализатора реактора поток псевдоожиганного использованного катализатора подается обратно на стадию каталитического дегидрирования. На фиг. 2 показан по существу аналогичный способ, за исключением того, что после стадии комбинирования отделенного катализатора псевдоожигания рециркулированного катализатора реактора, поток псевдоожиганного использованного катализатора затем направляют на стадию смешивания, на которой его смешивают с регенерированным и/или свежим катализатором дегидрирования. После такой стадии смешивания псевдоожиганный использованный катализатор вместе с одним или обоими регенерированным и свежим

катализатором направляют на стадию каталитического дегидрирования.

На фиг. 3 и 4 дополнительно проиллюстрированы способы, проиллюстрированные на фиг. 1 и 2, за исключением того, что стадию псевдооживления рециркулированного катализатора реактора проводят только на части отделенных частиц псевдооживленного катализатора и проводят отдельно и независимо от стадии отделения катализатора. Как изображено на обеих фиг. 3 и 4, частицы катализатора, подвергнутые стадии псевдооживления рециркулированного катализатора реактора, направляются непосредственно на стадию каталитического дегидрирования (фиг. 3) или в зону смешивания (фиг. 4).

На фиг. 5, изображена каталитическая система дегидрирования 1, например, для производства пропилена. Каталитическая система дегидрирования 1 включает реактор каталитического дегидрирования 10, в который один или несколько потоков углеводородного сырья вводят через линию подачи 15. Регенерированный катализатор может подаваться по линии 20 сначала в линию 25, после чего его подают в реактор дегидрирования 10 с псевдооживленным слоем. Поток продукта выходит из реактора 10, проходя в зону разделения катализатора 30, в которой частицы псевдооживленного катализатора отделяются от газообразных компонентов потока продукта. В варианте осуществления, изображенном на фиг. 5, зона отделения катализатора 30 содержит множество циклонных сепараторов 35, каждый из которых заканчивается в опускной трубе 40, которая отводится в секцию отделения 45. Псевдооживляющий газ поступает в секцию 45 для псевдооживления/отделения рециркулированного катализатора реактора через линию подачи 75, которая распределяет псевдооживляющий газ по всему кольцевому поперечному сечению в распределителе, обычно используемом в установках с псевдооживлением. Отделенные частицы катализатора контактируют с газообразной смесью, которая содержит, по меньшей мере, 40% об. псевдооживляющего газа в секции 45 для псевдооживления/отделения рециркулированного катализатора реактора. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от по меньшей мере 40% об. включены и раскрыты в данном документе. Например, газообразный компонент может содержать по меньшей мере 40, 50, 60, 70, 80, 90 или 100% об. псевдооживляющего газа. В конкретном варианте осуществления газообразный компонент в секции 45 для псевдооживления/отделения рециркулированного катализатора реактора содержит 60% об. метана. В тех вариантах осуществления, в которых количество газообразного компонента, метана, в секции отделения 45 составляет менее 100% об., остальная часть газообразного компонента может включать, например, азот, водород, этан и пропан. Часть отделенных частиц катализатора может поступать в линию подачи использованного катализатора 55 и проходить в систему регенерации катализатора 60.

В конкретном варианте осуществления газообразный компонент содержит не более 30% об. пара. Все индивидуальные значения и поддиапазоны, равные или менее чем 30% об., включены и раскрыты в данном документе. Например, газообразный компонент может содержать не более 30% об. пара или, альтернативно, не более 20% об. пара или, альтернативно, не более 10% об. пара.

Условия псевдооживления рециркулированного катализатора реактора

В секции 45 для псевдооживления/отделения рециркулированного катализатора реактора, используемый катализатор контактирует с газообразным компонентом, включающим по меньшей мере 40% об. псевдооживляющего газа, при температуре от 500 до 800°C в течение периода от 1 секунды до 3 минут. Более предпочтительно от 10 секунд до 2 минут и более предпочтительно от 30 секунд до 90 секунд. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 500 до 800°C включены и раскрыты в

данном документе; например, температура в секции 45 для псевдоожигения/отделения рециркулированного катализатора реактора может варьироваться от нижнего предела 500, 575, 625, 700 или 775°C до верхнего предела 550, 600, 650, 700, 750 или 800°C. Время и температура такого контактирования зависят, по меньшей мере, частично, от содержания конкретного углеводородного сырья, а также от концентрации и типа псевдоожигающего газа в газообразном компоненте.

Например, для каталитического дегидрирования этилбензола температура в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора может составлять от 560 до 620°C. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 560 до 620°C включены и раскрыты в данном документе; например, температура секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора для дегидрирования этилбензола может варьироваться от нижнего предела 560, 580, 590, 600 или 610°C до верхнего предела 585, 592, 604, 616 или 620°C. Например, температура в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора для этилбензола может варьироваться от 560 до 620°C или, альтернативно, от 580 до 600°C или, альтернативно, от 600 до 620°C или альтернативно от 585 до 615°C.

Для каталитического дегидрирования пропана температура в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора может составлять от 580 до 640°C. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 580 до 640°C включены и раскрыты в данном документе; например, температура в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора для каталитического дегидрирования пропана может варьироваться от нижнего предела 580, 600, 610, 620 или 630°C до верхнего предела 605, 613, 622, 634 или 640°C. Например, температура в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора для каталитического дегидрирования пропана может варьироваться от 580 до 640°C или, альтернативно, от 600 до 620°C или, альтернативно, от 620 до 640°C, или, альтернативно, от 610 до 630°C.

Использованный катализатор контактирует с псевдоожигающим газом в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора в течение периода от 1 секунды до 3 минут. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 1 секунды до 3 минут включены и раскрыты в данном документе; например, период контактирования может варьироваться от нижнего предела 1, 5, 10, 30, 60, 90, 120 или 150 секунд до верхнего предела 10, 20, 50, 100, 120, 150 или 180 секунд. Например, контактирование может происходить в течение периода от 1 до 180 секунд или, альтернативно, от 10 до 95 секунд или, альтернативно, от 95 до 120 секунд или, альтернативно, от 20 до 120 секунд.

После периода контактирования в секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного катализатора реактора используемый катализатор и газообразный компонент, вместе называемые рециркуляционным потоком катализатора, подают по линии 50 непосредственно в реактор 10 для каталитического дегидрирования. На фиг. 6 изображен способ, как показано на фиг. 5, отличающийся тем, что поток рециркулированного катализатора сначала подают по линии 57 в зону смешивания 65, в которой поток рециркулированного катализатора можно смешивать с регенерированным катализатором, выходящим из системы 60 регенератора катализатора до подачи в реактор дегидрирования 10.

Условия в реакторе

В тех вариантах, в которых поток рециркулированного катализатора подают непосредственно из секции 45 для псевдоожигения/обработки рециркулированного

катализатора реактора в реактор каталитического дегидрирования 10, температура в реакторе 10 обычно составляет на от 10 до 40°C выше, чем температура в зоне 50 псевдооживления рециркулированного катализатора реактора.

Условия в зоне смешивания

5 В тех вариантах осуществления, в которых поток рециркулированного катализатора подают в зону смешивания 65 перед подачей в реактор каталитического дегидрирования 10, температура в зоне смешивания 65 обычно от 10°C до 100°C выше, чем температура в секции 45 для псевдооживления/обработки рециркулированного катализатора реактора.

10 Например, для каталитического дегидрирования пропана температура в зоне смешивания 65 может составлять от 640 до 680°C. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 640 до 680°C включены и раскрыты в данном документе; например, температура в зоне смешивания 65 может находиться в диапазоне от нижнего предела 640, 650, 660 или 670°C до верхнего предела 644, 655, 663, 672 или 680°C. Например, температура в зоне смешивания 65 может составлять от 640 до 680°C или, альтернативно, 15 от 640 до 660°C или, альтернативно, от 660 до 680°C или, альтернативно, от 650 до 670°C.

Например, для каталитического дегидрирования этилбензола температура в зоне смешивания 65 может составлять от 620 до 670°C. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 620 до 670°C включены и раскрыты в данном документе; например, 20 температура в зоне смешивания 65 может варьироваться от нижнего предела 620, 630, 640, 650 или 660°C до верхнего предела 628, 637, 646, 655, 666 или 670°C. Например, температура в зоне смешивания 65 может составлять от 620 до 670°C или, альтернативно, от 620 до 645°C или, альтернативно, от 645 до 670°C или, альтернативно, от 630 до 660°C.

25 Дополнительные варианты осуществления изобретения

На фиг. 7 и 8 проиллюстрирован альтернативный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором этап отделения катализатора заканчивается двумя секциями, отпарной секцией 80 и дополнительной реакторной секцией 70 для псевдооживления рециркулированного катализатора. В случае, если такая реакторная секция 70 для 30 псевдооживления рециркулированного катализатора присутствует, отделяемые использованные частицы катализатора, поступающие в реакторную секцию 70 для псевдооживления рециркулированного катализатора, контактируют с псевдооживляющим газом, таким как метан, природный газ, этан, водород и/или азот, поступающие по линии 75. Отпарной газ поступает в отпарную секцию 80, проходя через линию 85.

35 Может быть использован любой подходящий отпарной газ, включая, например, метан, водород, пар и азот. Использованный катализатор, поступающий в отпарную секцию 80, затем подают в систему 60 регенерации катализатора по линии 55. На фиг. 7 поток псевдооживленного использованного катализатора подается непосредственно в реактор каталитического дегидрирования 10 после воздействия псевдооживляющего газа через 40 линию 50. На фиг. 8 поток псевдооживленного использованного катализатора после воздействия псевдооживляющего газа сначала подается в зону смешивания 65 по линии 57 перед тем, как его подают в реактор каталитического дегидрирования 10.

Альтернативно, поток псевдооживленного использованного катализатора из реакторной секции 70 для псевдооживления рециркулированного катализатора может быть отправлен 45 в систему регенерации катализатора 60, в то время как поток псевдооживленного использованного катализатора из секции отделения 80 может быть подан в реактор дегидрирования 10 или зону смешивания 65.

Варианты осуществления предлагаемого способа позволяют рециркулировать

катализатор дегидрирования при сохранении приемлемого уровня активности катализатора. Например, в случае дегидрирования пропана общая конверсия пропана в пропилен в реакторе каталитического дегидрирования в присутствии рециркулированного катализатора и регенерированного катализатора может составлять от 30 до 55%. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от 30 до 55% включены и раскрыты в данном документе; например, общая конверсия пропана может варьироваться от нижнего предела 30, 35, 40, 45 или 50% до верхнего предела 38, 47 или 55%. Например, общая конверсия пропана может составлять от 30 до 42% или, альтернативно, от 43 до 55% или, альтернативно, от 35 до 50% или, альтернативно, от 30 до 55%.

В другом варианте осуществления, последующее приведение в контакт рециркулированного потока катализатора с псевдоожижающим газом в зоне рециркуляции псевдоожиженного катализатора реактора 50 имеет более чем 80% активности дегидрирования псевдоожиженного потока катализатора, выходящего из реактора дегидрирования. Все индивидуальные значения и поддиапазоны от более чем 80% включены в данный документ и раскрыты в данном документе. Например, рециркулированный поток катализатора после приведения в контакт с псевдоожижающим газом имеет более чем 80, 82, 84, 86 или 88% активности дегидрирования псевдоожиженного потока катализатора, выходящего из реактора дегидрирования. В конкретном варианте осуществления рециркулированный поток катализатора после приведения в контакт с псевдоожижающим газом имеет от более чем 80 до менее чем 100% активности дегидрирования псевдоожиженного потока катализатора, выходящего из реактора дегидрирования.

Для получения значений активности катализатора, его образец должен быть извлечен из устройства в указанной зоне способа, нагретой в атмосфере азота в реакторе с неподвижным слоем, и конверсия пропана должна оцениваться в объемной скорости (WHSV) (фунт/час пропана/фунт катализатора в реакторе) при 10 ч^{-1} с помощью газового хроматографа при примерно таком же соотношении расхода катализатора к пропану, согласно наблюдениям на установке. Например, если соотношение расхода катализатора к пропану составляет 20, то в эксперимент необходимо подавать в 20 раз больше массы пропана, чем катализатора в эксперименте, после чего должен быть определен состав продукта.

Каталитическая избирательность каталитически прореагировавшего пропана, как ожидается, будет составлять более чем 95% углеродных молей по отношению к пропилену. Альтернативно, предполагается, что термическая реакция пропана обеспечивает около 45% углерод-молярную селективность по отношению к пропилену. При использовании рециркуляции катализатора для охлаждения катализатора до средней температуры, при которой он поступает в реактор, такое же количество тепла может быть добавлено при более низкой температуре, что позволяет поддерживать каталитическую активность при минимизации тепловых затрат при реакции пропана. Результатом этого является общая более высокая селективность относительно пропилена.

Варианты осуществления данного изобретения дополнительно позволяют объединенному потоку регенерированного и рециркулированного катализатора поддерживать приемлемый выход пропилена (равный или превышающий 30%) при дегидрировании пропана. Все индивидуальные значения и поддиапазоны, равные или более чем 30% выхода пропилена, включены и раскрыты в данном документе; например, объединенный поток регенерированного и рециркулированного катализатора может

приводить к выходу пропилена, по меньшей мере, 30, 35, 40, 42, 44, 48, 52 или 55%. В конкретных вариантах осуществления выход пропилена составляет от 30 до 40% или, альтернативно, от 30 до 55% или, альтернативно, от 40 до 55% или, альтернативно, от 35 до 50%.

5 Катализаторы дегидрирования

Предпочтительные катализаторы для использования в настоящем изобретении являются очень активными и способны к дегидрированию выбранного углеводородного сырья, обычно менее чем за 10 секунд при температурах реакции дегидрирования. Поэтому выбор катализатора для достижения предпочтений по времени реакции, имеет
10 важное значение для обеспечения преимуществ короткого времени контакта, включая приведение к равновесной реакции для увеличения конверсии, улучшение селективности, уменьшение образования побочного продукта и деградации продукта, и обеспечение и поддержание соответствующей регенерации катализатора. Эти предпочтительные катализаторы включают твердые частицы, которые способны к псевдоожигению, и,
15 предпочтительно, те, которые проявляют свойства, известные в промышленности, как свойства «Гелдарт А». Кроме того, может быть использован катализатор Гелдарта В, хотя в некоторых вариантах осуществления это может быть менее предпочтительным. Данные катализаторы классифицируются как «группа А» или «группа В» в соответствии с D. Geldart, GasFluidizationTechnology, JohnWiley&Sons (NewYork, 1986), 34-37; и D. Geldart,
20 “TypesofGasFluidization,” PowderTechnol. 7 (1973) 285-292, которые включены в данный документ в качестве ссылки во всей своей полноте. Специалисты в данной области техники будут знакомы с классификацией частиц на основе их среднего размера частиц (d_p) и плотности частиц (ρ_p) в условиях окружающей среды, что определяет их поведение при псевдоожигении в данном носителе, но для дальнейшего понимания в данном
25 документе, на фиг. 1, предоставляется обычно называемая упрощенная «диаграмма псевдоожигения Гелдарта», опубликованная в 1973 году в D. Geldart, “TypesofGasFluidization”, цитируемая выше. Четыре классификации «группы» Гелдарта, А-Д, показаны на фиг. 1, с группами, применимыми к способу по данному изобретению, группам А и В, которые обычно называются «аэрируемыми» и «песчаными»
30 соответственно.

Группа А понимается специалистами в данной области техники как представляющая собой аэрируемый порошок, имеющий беспузырьковый диапазон псевдоожигения; слой с большим коэффициентом расширения; медленной и линейной скоростью деаэрации; свойства пузырьков, которые включают преобладание разделения/
35 объединение пузырьков с максимальным размером пузырьков и большой спутной струей; высокими уровнями твердого смешивания и обратного смешения газа, предполагая равную $U-U_{mf}$ (U представляет собой скорость газа - носителя, а U_{mf} представляет собой минимальную скорость псевдоожигения, как правило, хотя и не обязательно, измеряется в метрах в секунду, м/с, то есть, это скорость избыточного
40 газа); осесимметричные свойства газовых пробок; и отсутствие вытеканий, за исключением очень небольших участков. Перечисленные свойства, как правило, улучшаются по мере уменьшения среднего размера частиц, при условии равного d_p ; или по мере увеличения отношения размера в микрометрах (мкм), <45 ; или по мере
45 увеличения давления, температуры, вязкости и плотности газа. В общем случае частицы имеют небольшой средний размер частиц и/или малую плотность частиц ($<1,4$ грамма на кубический сантиметр, г/см³), легко псевдоожигаются, с гладким псевдоожигением при низких скоростях газового потока и проявляют контролируемое барботирование

с небольшими пузырьками при более высоких скоростях газового потока.

Группа В понимается специалистами в данной области техники как представляющая собой «песчаноподобный» порошок, который начинает барботировать при U_{mf} ; который демонстрирует умеренное расширение слоя; быструю деаэрацию; никаких ограничений по размеру пузырьков; умеренные уровни смешивания твердых веществ и обратного смешения газа, предполагая равные $U-U_{mf}$; как осесимметричные, так и асимметричные газовые пробки; и вытекают только в очень небольших участках. Эти свойства, как правило, улучшаются по мере уменьшения среднего размера частиц, но распределение частиц по размерам и некоторые колебания давления, температуры, вязкости или плотности газа, по-видимому, мало что могут улучшить. Как правило, большая часть частиц, имеет размер частиц $(d_p) 40 \text{ мкм} < d_p < 500 \text{ мкм}$, когда плотность (ρ_p) составляет $1,4 < \rho_p < 4 \text{ г/см}^3$ и предпочтительно $60 \text{ мкм} < d_p < 500 \text{ мкм}$, когда плотность (ρ_p) составляет 4 г/см^3 и $250 \text{ мкм} < d_p < 100 \text{ мкм}$, когда плотность (ρ_p) составляет 1 г/см^3 . Эти частицы хорошо псевдооживаются при интенсивном барботирующем действии и наличии больших пузырьков.

Отмечается, что в дополнительных литературных статьях представлено множество тесно связанных, но альтернативных определений групп Гелдарта, и что технология порошков считается активной областью исследований, но указанные выше определения в целом применимы к настоящему изобретению и его объему.

Подходящие примеры определенных катализаторов включают катализаторы на основе галлия, такие катализаторы, как описанные в патенте США 6031143 и международном патенте 2002/096844, описания которых включены в настоящее описание посредством ссылки во всей их полноте. Один такой катализатор, который может быть получен таким образом, чтобы он соответствовал определению группы Гелдарт А или Гелдарт В, содержит галлий и платину, нанесенные на оксид алюминия в дельта-или тета-фазе, или в смеси дельта плюс тета-фазах или тета-плюс-альфа-фазах или дельта-плюс тета-плюс альфа-фазах, модифицированные диоксидом кремния, и имеющие площадь поверхности, составляющую менее примерно 100 квадратных метров на грамм ($\text{м}^2/\text{г}$), как определено методом БЭТ. В предпочтительных вариантах осуществления катализатор содержит:

- i) от 0,1 до 34% масс., предпочтительно от 0,2 до 3,8% масс., оксида галлия (Ga_2O_3);
- ii) от 1 до 300 миллионных долей (м.д.), предпочтительно от 50 до 300 м.д., по массе платины;
- iii) от 0 до 5% масс., предпочтительно от 0,01 до 1% масс. металла щелочной и/или щелочно-земельной группы, такого как калий;
- iv) от 0,08 до 3% масс. диоксида кремния;
- v) оставшаяся часть до 100% масс., представляет собой оксид алюминия.

Подобные катализаторы на основе галлия, дополнительно содержащие марганец, более подробно описаны в международной патентной публикации 2003/053567; в патентной публикации США 2004/02242945, которая дополнительно включает цинк; и европейской патентной публикации 0637578 (B1). Описания катализаторов в этих документах явно включены в данный документ во всей их полноте посредством ссылки.

Другой подходящий катализатор для реакции дегидрирования основан на хrome и содержит:

- i) от 6 до 30% масс., предпочтительно от 13 до 25% масс. оксида хрома (Cr_2O_3);

ii) от 0,1 до 3,5% масс., наиболее предпочтительно от 0,2 до 2,8% масс., оксида олова (SnO);

iii) от 0,4 до 3% масс., наиболее предпочтительно от 0,5 до 2,5% масс. оксида щелочного металла, например, оксида калия;

5 iv) от 0,08 до 3% масс. диоксида кремния;

v) оставшаяся часть до 100% масс., представляет собой оксид алюминия в дельта или тета-фазе, или смесь дельта-плюс тета-фаз или тета-плюс альфа-фаз, или дельта плюс тета плюс альфа-фазы.

10 Катализаторы, описанные выше, могут быть использованы, как есть, или в сочетании с одним или более дополнительными материалами, такими как инертный материал, например альфа-оксид алюминия, и/или модифицированы оксидами щелочных металлов и/или диоксидом кремния при концентрации инертного материала от 0 до 50% масс.

15 Специалистам в данной области техники будут известны указанные выше типы катализаторов и способы их получения, или они могут быть получены коммерчески без дополнительной инструкции. Однако, дополнительные подробности получения вышеупомянутых катализаторов и их более предпочтительные виды могут быть найдены, например, в патентной публикации США 6031143 и европейской патентной публикации 0637578 (B1), раскрытие которых включено в настоящее описание посредством ссылки во всей их полноте. Как правило, способ получения
20 вышеупомянутых катализаторов дегидрирования включает нанесение предшественников каталитических металлов, например растворов растворимых солей выбранных каталитических металлов, на носитель, содержащий оксид алюминия, диоксид кремния или их комбинацию. Пример применимого способа нанесения может включать пропитку носителя одним или более растворами, содержащими предшественники выбранных
25 каталитических металлов, например галлий и платину, хром и олово, или тому подобное, с последующим высушиванием и прокаливанием импрегнированного носителя. Альтернативный способ может включать ионную адсорбцию каталитических металлов с последующим разделением жидкой части адсорбционного раствора; сушкой; и активированием полученного твердого вещества.

30 **Примеры**

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

35 Несколько образцов использованного катализатора дегидрирования, подвергнутого псевдоожигению в зоне рециркуляции катализатора реактора при разных промежутках времени и при различных температурах, испытывали на активность конверсии пропана и селективность по пропилену. Катализатор, используемый в примерах, содержит:

i) от 0,1 до 34% масс., предпочтительно от 0,2 до 3,8% масс., оксида галлия (Ga_2O_3);

ii) от 1 до 300 частей на миллион (м.д.), предпочтительно от 50 до 300 частей на миллион, по массе платины;

40 iii) от 0 до 5% масс., предпочтительно от 0,01 до 1% масс., металла щелочной и/или щелочно-земельной группы, такого как калий;

iv) от 0,08 до 3% масс. диоксида кремния;

v) оставшаяся часть до 100 % масс., представляет собой оксид алюминия.

45 Во всех примерах изобретения («№ изобр.») образцы были пропитаны псевдоожигающим газом, содержащем 60% об. метана и 40% об. азота. В сравнительном примере 1 («ср.пр. 1») использовали катализатор, как описано выше, с псевдоожигающим газом, содержащим 100% азота. В таблице 1 приведены результаты такого испытания. Эти испытания проводились в лабораторном реакторе с

неподвижным слоем. Во время эксперимента катализатор медленно нагревали до температуры реакции с инертным газом, затем катализатор обрабатывали воздухом при 750°C в течение 15 минут, катализатор охлаждали азотом до заданной температуры, затем подавали метан в течение требуемого времени, катализатор охлаждали азотом до температуры реакции, затем подавали пропан при среднечасовой скорости подачи (WHSV) 10 при 625°C и измеряли состав продукта через 30 секунд в потоке. Как видно из таблицы 1, воздействие на метан при ожидаемых условиях в секции псевдооживления/ рециркуляции реактора (620°C в течение 120 секунд) не дезактивирует катализатор, как это видно, когда катализатор подвергается воздействию пара. Во-вторых, воздействие на метан в ожидаемых условиях смешения катализатора (640-680°C в течение 120 секунд) существенно не дезактивирует регенерированный и рециркулированный катализатор.

Таблица 1

Пример	Температура °С	Время в зоне рециркуляции псевдооживленного катализатора реактора или зоне смешивания катализатора при контакте с метаном, секунды	% Конверсии пропана	% Выход пропилена
Соед. 1	625	0	44,09	41,91
Изоб. 1	625	120	43,06	40,88
Изоб. 2	650	120	42,15	40,01
Изоб. 3	650	30	43,86	41,65
Изоб. 4	680	120	36,61	34,49
Изоб. 5	750	30	43,85	41,64
Изоб. 6	750	120	34,93	32,72

Способы испытаний

Способы испытаний включают следующее:

Конверсию и селективность нативного продукта пропилена рассчитывали на основе состава, измеренного газовым хроматографом после того, как катализатор был подвергнут воздействию пропана при рабочей температуре в течение 30 секунд.

Настоящее изобретение может быть осуществлено в других формах, без отступления от существа настоящего изобретения и его основных атрибутов, и, соответственно, следует сослаться на прилагаемую формулу изобретения, а не на вышеупомянутую спецификацию, как указывающую на объем изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ каталитического дегидрирования, включающий:

смешивание псевдооживляющего газа, который включает метан, природный газ, этан, водород, азот или любую их комбинацию, с потоком псевдооживленного катализатора в секции для псевдооживления рециркулированного катализатора реактора с образованием потока рециркулированного катализатора; поток псевдооживленного катализатора прошел через реактор каталитического дегидрирования и вышел из зоны отделения катализатора;

подачу части потока псевдооживленного катализатора для регенерации катализатора;

и

рециркуляцию потока рециркулированного катализатора либо напрямую, либо косвенно в реактор каталитического дегидрирования.

2. Способ каталитического дегидрирования по п. 1, дополнительно включающий: пропускание потока рециркулированного катализатора в зону смешивания,

причем поток рециркулированного катализатора смешивают с регенерированным катализатором из регенерации катализатора с образованием смешанного потока катализатора, при этом указанное смешивание происходит при температуре от 500 до

800 °С, которая измерялась с помощью термопары в зоне смешивания, в течение периода от 1 секунды до 3 минут; и

затем подачу смешанного потока катализатора в реактор каталитического дегидрирования.

5 3. Способ каталитического дегидрирования пропана по п. 2, отличающийся тем, что указанное смешивание происходит при температуре от 640 до 680 °С, которая измерялась с помощью термопары на выходе из зоны смешивания.

10 4. Способ каталитического дегидрирования по п. 1, отличающийся тем, что смешивание псевдоожижающего газа с псевдоожиженным потоком катализатора происходит в секции для псевдоожижения рециркулированного катализатора реактора при температуре от 500 до 800 °С, которая измерялась в отпарной секции с помощью термопары, в течение периода от 1 секунды до 3 минут.

15 5. Способ каталитического дегидрирования по п. 1, дополнительно включающий приведение в контакт пропана в присутствии рециркулированного потока катализатора в реакторе каталитического дегидрирования.

6. Способ каталитического дегидрирования по п. 5, отличающийся тем, что конверсия пропана в пропилен в реакторе каталитического дегидрирования составляет от 30 до 55% масс.

20 7. Способ каталитического дегидрирования по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток рециркулированного катализатора имеет более чем 80% активности дегидрирования псевдоожиженного потока катализатора, выходящего из устройства отделения катализатора.

25 8. Способ каталитического дегидрирования по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий введение углеводородного сырья в реактор каталитического дегидрирования.

9. Способ каталитического дегидрирования по п. 8, отличающийся тем, что углеводородное сырье содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из этана, пропана, н-бутана, изобутана, изобутена, этилбензола, пропиленбензола и метилэтилбензола.

30 10. Способ каталитического дегидрирования по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что псевдоожижающий газ содержит 60% об. метана.

35 11. Способ каталитического дегидрирования по любому из предшествующих пунктов, включающий смешивание потока псевдоожиженного катализатора с газообразным потоком, содержащим по меньшей мере 40% об. псевдоожижающего газа в секции для псевдоожижения рециркулированного катализатора реактора.

40 12. Способ каталитического дегидрирования по п. 1, отличающийся тем, что секция для псевдоожижения рециркулированного катализатора реактора содержит секцию для псевдоожижения/отделения рециркулированного катализатора реактора и способ, дополнительно включает подачу потока псевдоожиженного катализатора из зоны отделения в секцию для псевдоожижения/отделения рециркулированного катализатора реактора до смешивания псевдоожижающего газа с потоком псевдоожиженного катализатора.

45 13. Способ каталитического дегидрирования по п. 1, отличающийся тем, что стадия отделения катализатора в зоне отделения катализатора заканчивается в отпарной секции и секции для псевдоожижения рециркулированного катализатора реактора и способ дополнительно включает: подачу использованного катализатора, поступающего из отпарной секции в регенерацию катализатора; и подачу потока псевдоожиженного, использованного катализатора из секции для псевдоожижения рециркулированного

катализатора реактора напрямую в реактор каталитического дегидрирования или в зону смешивания перед тем, как его подают в реактор каталитического дегидрирования.

5

10

15

20

25

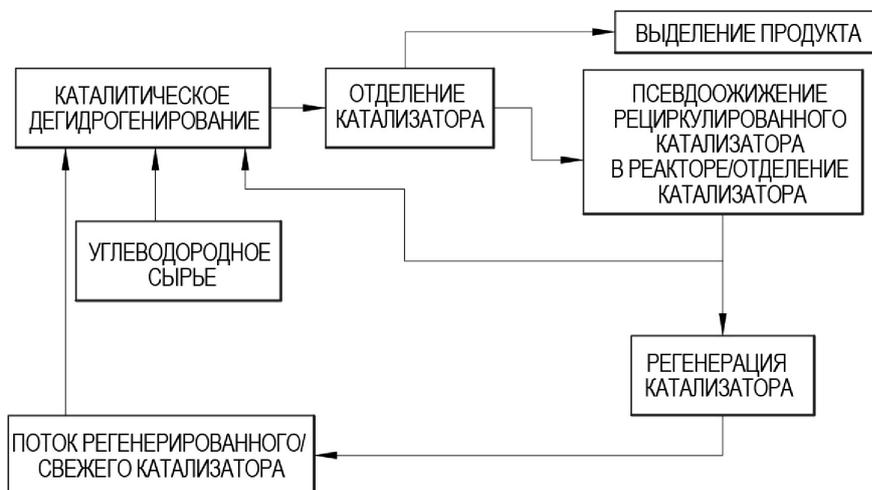
30

35

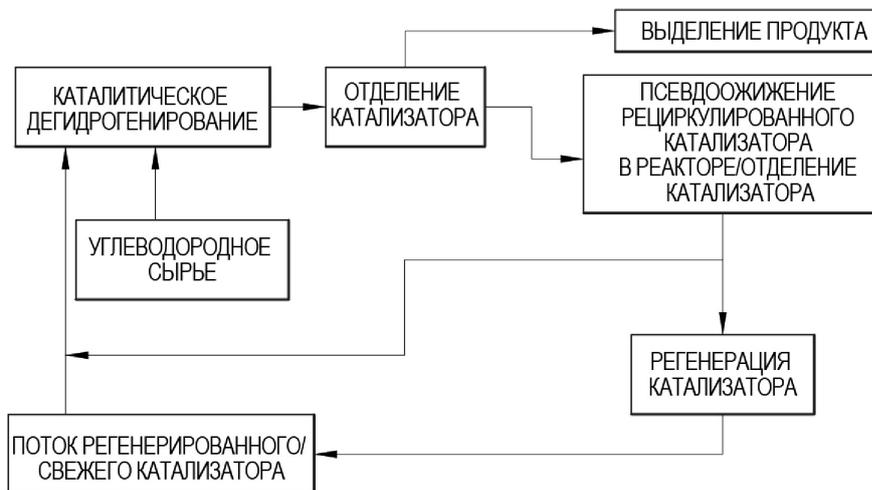
40

45

1 / 7

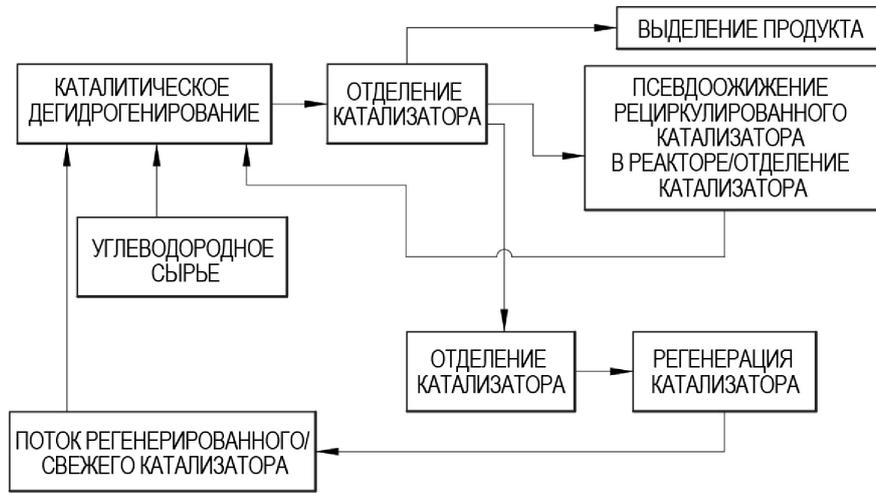


Фиг. 1

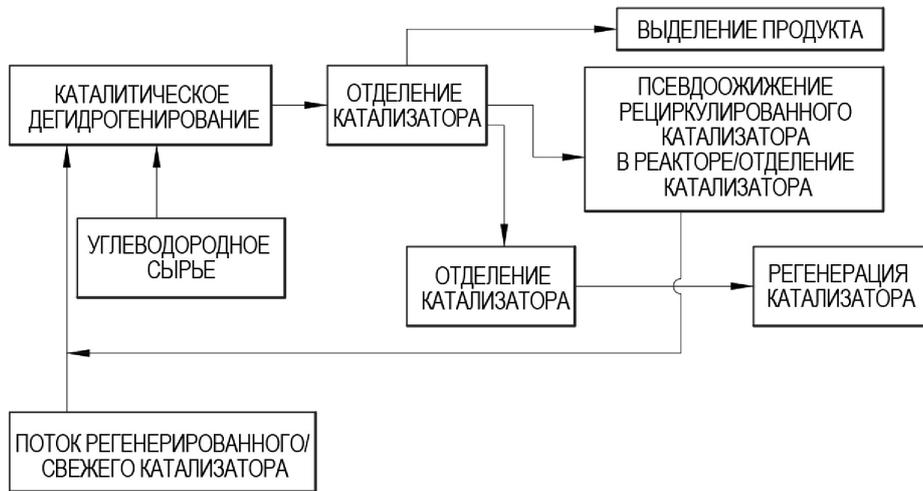


Фиг. 2

2 / 7

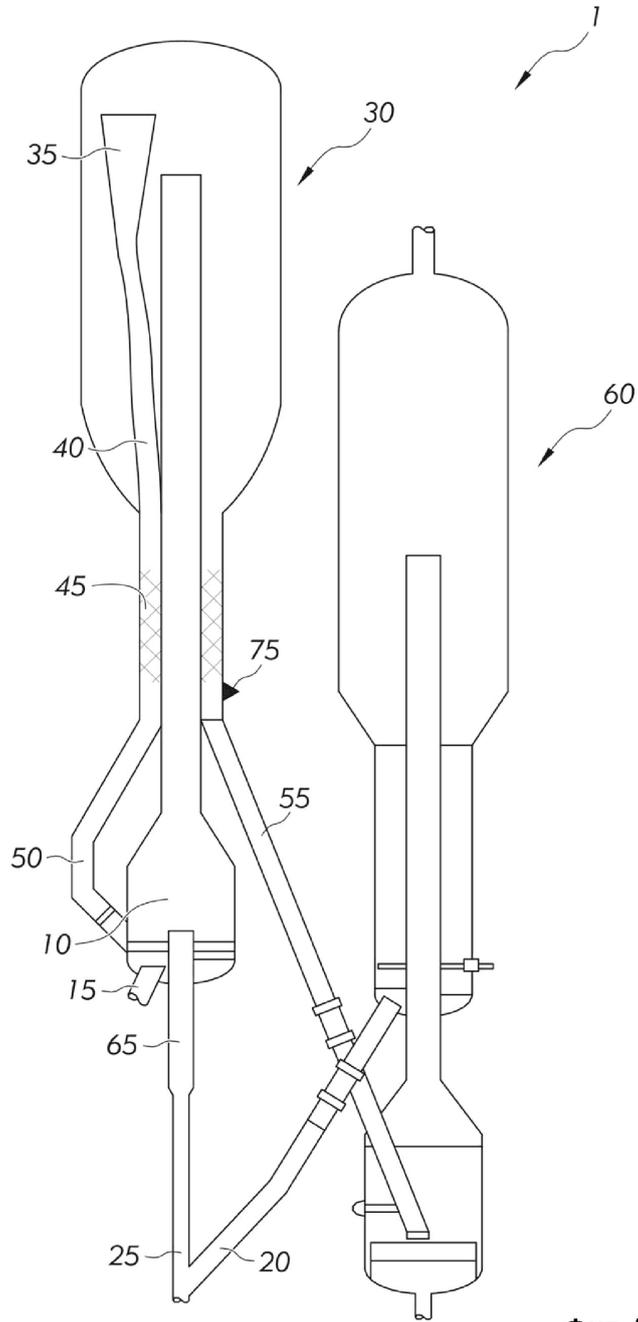


Фиг. 3



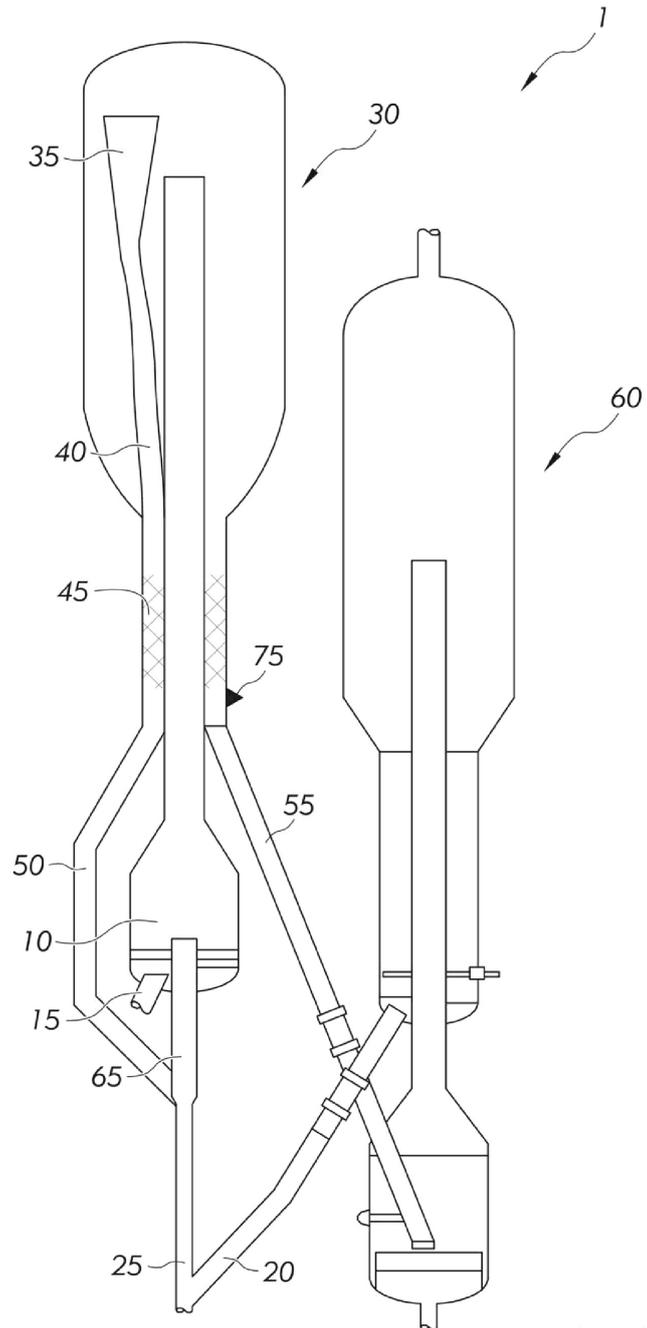
Фиг. 4

3 / 7



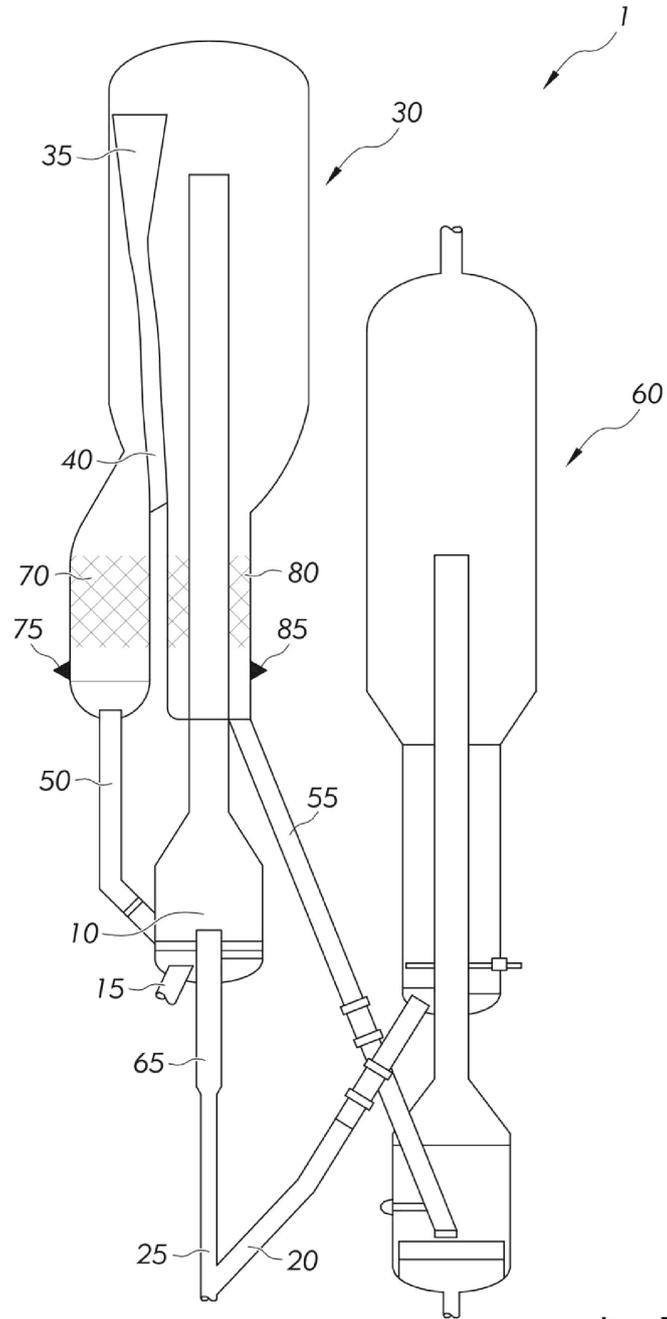
Фиг. 5

4 / 7



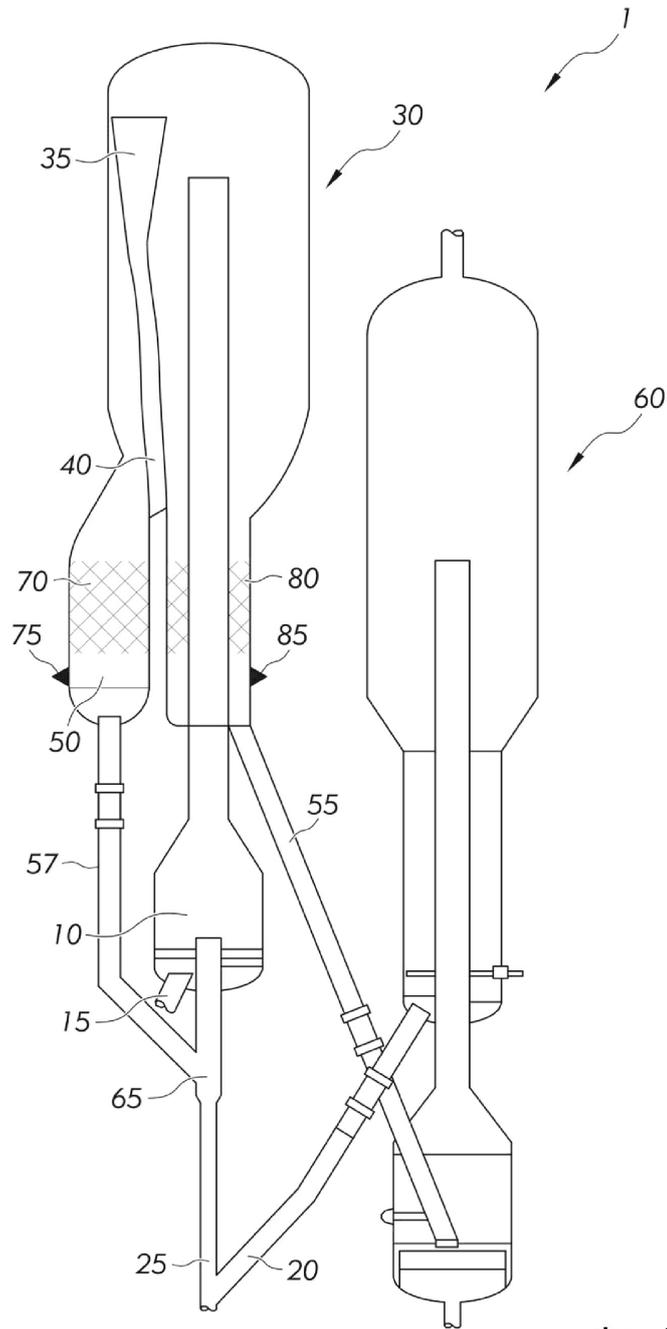
Фиг. 6

5 / 7



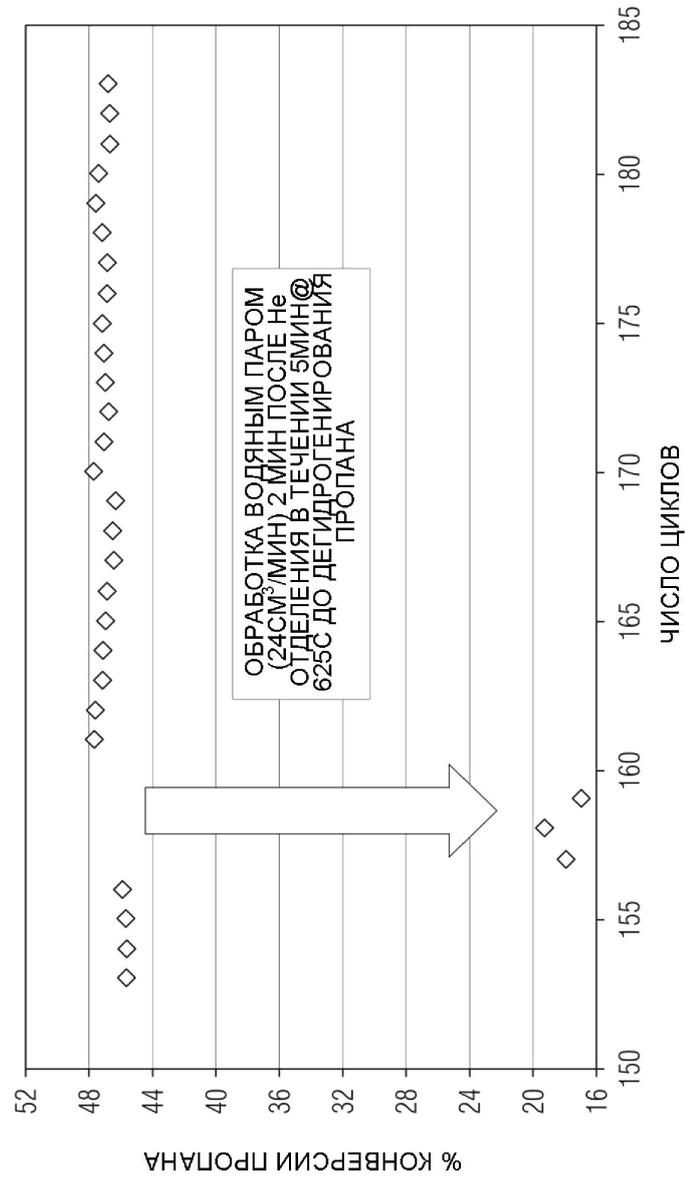
Фиг. 7

6/7



Фиг. 8

ЭФФЕКТ ВОДЯНОГО ПАРА НА
ДЕГИДРОГЕНИРОВАНИЕ ПРОПАНА (ЦИКЛЫ
РЕАКЦИИ-РЕГЕНЕРИРОВАНИЯ, СЫРЬЕ: 90%
ПРОПАН/10% N2 ISD, ТЕМПЕРАТУРА РЕАКЦИИ
625°С, ОБЪЕМНАЯ СКОРОСТЬ ПРОПАН 10ч⁻¹)



Фиг. 9