



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113710633 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 26

(21) 申请号 202080028734.4

(22) 申请日 2020.03.19

(30) 优先权数据

62/821,672 2019.03.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.10.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/023627 2020.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/191192 EN 2020.09.24

(71) 申请人 凯洛格·布朗及鲁特有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 M·J·塔尔曼 M·纳格维卡

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int.Cl.

C07C 5/32 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

B01J 23/92 (2006.01)

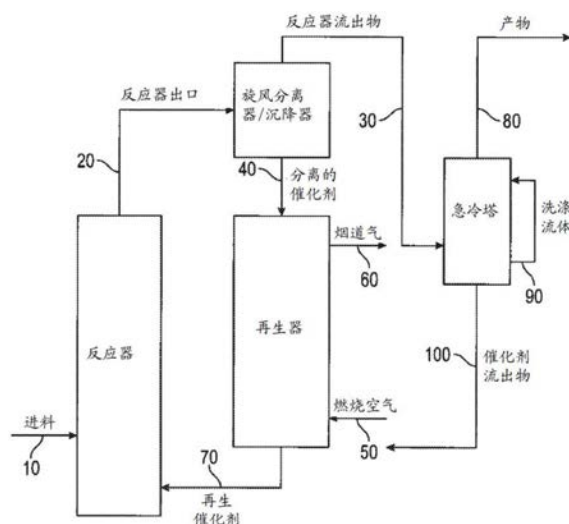
权利要求书1页 说明书3页 附图1页
按照条约第19条修改的权利要求书2页

(54) 发明名称

用于催化链烷烃脱氢和催化剂回收的方法

(57) 摘要

可以通过使链烷烃与金属氧化物催化剂(多种金属氧化物催化剂)在提升管、流化床或固定床摇摆式反应器中,在某些反应条件下接触使具有2-8个碳原子的链烷烃脱氢,以制造轻质烯烃,例如丙烯。脱氢反应形成的反应器流出物物流中包含的所得金属氧化物催化剂细粉可以通过使反应器流出物物流与洗涤流体接触以形成催化剂流出物物流回收,该催化剂流出物物流随后被制成浆料和过滤以捕获用于潜在的再利用的催化剂细粉。



用于催化链烷烃脱氢和催化剂回收的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过使链烷烃物流与金属氧化物催化剂(多种金属氧化物催化剂)反应以制造轻质烯烃如丙烯的链烷烃脱氢方法,以及一种用于使用洗涤流体和过滤从反应器流出物物流中回收金属氧化物催化剂细粉的方法。

[0002] 背景

[0003] 来自页岩和滞留气的大量烷烃和链烷烃已经摒弃了用以制造轻质烯烃的更具成本效益的方法的发展,近年来对轻质烯烃的需求显著增加。使用轻质页岩冷凝物作为原料的蒸汽裂化装置已经被用于满足对轻质烯烃如乙烯需求的增加。然而,已发现这些装置由于低丙烯/乙烯比和低丙烯收率而对于丙烯制造是有缺陷的。因此,寻找有针对性地制造丙烯的途径已经受到了相当大的关注。

[0004] 已经表明,催化脱氢提供对单一烯烃产物的高选择性的可能性。目前用于制造丙烯和其他轻质烯烃的烷烃脱氢方法使用铂基和铬基催化剂。考虑到与铂相关的费用和铬的致癌性质,需要开发不太昂贵、毒性更低的金属氧化物催化剂,其能够在脱氢方法中具有良好的烯烃选择性和相应的高收率。

[0005] 采用提升管型反应器或流化床型反应器的烷烃或链烷烃脱氢方法中的潜在缺陷是离开脱氢反应器的流出物物流中催化剂细粉的量。关于反应器流出物物流,使用水急冷塔以冷却反应器流出物并冷凝其中的水,特别是如果使用稀释蒸汽来降低烷烃或链烷烃的分压的话。反应器流出物物流中包含的催化剂细粉不能容易地从急冷水中分离,导致设备中的过度结垢和随之而来的高维护成本。因此,还需要改善的在来自脱氢反应器的流出物物流中发现的催化剂细粉的回收。

[0006] 附图简述

[0007] 图1是本文所述类型的用于催化链烷烃脱氢和催化剂回收的方法的示意图。

[0008] 概述

[0009] 在一种形式中，提供一种用于通过使金属氧化物催化剂与具有2-8个碳原子的链烷烃在提升管反应器、流化床反应器或固定床摇摆式反应器中接触持续约0.05秒至约10分钟的反应时间使链烷烃脱氢的方法。在一个实施方案中，金属氧化物催化剂选自锌的氧化物、钛的氧化物、铜的氧化物、铁的氧化物、锰的氧化物、铝的氧化物、硅的氧化物、锆的氧化物、铈的氧化物、镧的氧化物、钪的氧化物、铀的氧化物、钼的氧化物、钽的氧化物、铌的氧化物、锆的氧化物、钇的氧化物、铯的氧化物、铷的氧化物、铟的氧化物及其组合，其中金属氧化物催化剂基本上不含铂和铬。

[0010] 在另一种形式中,进一步提供一种用于从提升管型反应器或流化床型反应器中的催化链烷烃脱氢反应的反应器流出物物流中回收催化剂细粉的方法,该方法包括:使金属氧化物催化剂与具有2-8个碳原子的链烷烃接触;在使金属氧化物催化剂与链烷烃接触后,产生包含金属氧化物催化剂细粉的反应器流出物物流;以及使反应器流出物物流与洗涤流体接触,以将金属氧化物催化剂细粉从反应器流出物物流转移至洗涤流体中,并形成冷却的催化剂流出物物流和基本不含催化剂的产物物流。

[0011] 详述

[0012] 已经发现,在反应器中,使一种或多种金属氧化物催化剂与具有2-8个碳原子的链烷烃在脱氢反应中接触持续约0.05秒至约10分钟的时间可导致更好地用于制造某些烯烃如丙烯和乙烯的选择性。还已经发现,由于提升管型反应器或流化床型反应器中的磨损而产生的金属氧化物催化剂细粉包含在反应器流出物物流中。这些催化剂细粉可以通过使反应器的流出物物流与洗涤流体,一般是油或水,接触以形成冷却的催化剂流出物物流和基本上不含催化剂的产物物流,和然后用一组过滤器过滤冷却的催化剂流出物物流以捕获用于潜在的再利用的催化剂细粉来回收。

[0013] 在一个实施方案中,待与金属氧化物催化剂(多种金属氧化物催化剂)接触的链烷烃可以是丙烷、乙烷、正丁烷、异丁烷及其组合。在另一个实施方案中,可以在有或没有惰性稀释剂或蒸汽的情况下将链烷烃引入反应器。

[0014] 在使链烷烃脱氢以产生轻质烯烃产物气中有用的金属氧化物催化剂可由一种或多种以下的氧化物组成:锌、钛、铜、铁、锰、铝、硅、锆、铈、镓、铟、铈、钒、镧、铈、铈、铈、铈或铈。在非限制性实施方案中,所用的金属氧化物催化剂(多种金属氧化物催化剂)基本上不含铂和铬。

[0015] 在一个非限制性实施方案中,使用上述种类金属氧化物催化剂的链烷烃的脱氢和反应器流出物物流中的催化剂细粉的回收可以通过图1中所描绘的方法完成,其中包含具有2-8个碳的链烷烃的链烷烃原料10在脱氢条件下在提升管反应器或流化床反应器中与一种或多种金属氧化物催化剂接触。该方法可以在500-800℃的反应温度、 $0.1-1\text{h}^{-1}$ 的空速和0.01-0.2MPa的压力下进行。在一个实施方案中,反应时间可以为约0.05秒至约10分钟。在其他非限制性实施方案中,链烷烃和金属氧化物催化剂(多种金属氧化物催化剂)之间的脱氢反应也可以在固定床摇摆式反应器或提升管反应器或流化床反应器中进行,从该反应器中形成反应器出口物流20。在一个非限制性实施方案中,反应器出口物流20然后被送到旋风分离器或沉降器,以从反应器出口物流中分离催化剂并形成塔顶反应器流出物物流30。

[0016] 在非限制性实施方案中,反应器流出物物流30包含轻质烯烃,例如但不限于丙烯和/或乙烯。大部分催化剂保留在反应器内或在旋风分离器/沉降器中回收,然后作为分离的催化剂物流40送到再生器,再生器使用燃烧空气50以产生烟道气物流60和返回至反应器的再生催化剂物流70。

[0017] 然而,由于反应器类型如提升管反应器或流化床反应器中的磨损而形成的一些催化剂细粉可能包含在反应器流出物物流30中。这些金属氧化物催化剂细粉可以在其中反应器流出物物流30在急冷塔中与洗涤流体90,一般是油或水,接触以将金属氧化物催化剂细粉从反应器出口物流转移至洗涤流体中,并形成冷却的催化剂流出物物流100和基本上不含催化剂的产物物流80的过程中回收。在一个非限制性实施方案中,反应器流出物物流30在急冷塔中与洗涤流体接触,该急冷塔包含气液接触元件,例如但不限于填料或塔盘。在另一个实施方案中,急冷塔还可以具有用于将洗涤流体连续再循环至接触元件的再循环回路。

[0018] 在另一个非限制性实施方案中,冷却的催化剂流出物物流100可以随后转化成浆料,然后被引导至一个或多个过滤器以分离金属氧化物催化剂细粉。在一个实施方案中,使

浆料连续通过过滤模式的第一过滤器以从中分离金属氧化物催化剂细粉,同时与第一过滤器并联的第二过滤器处于反冲洗模式以从其中去除分离的金属氧化物催化剂细粉。浆料的过滤可以包括在过滤和反冲洗模式之间周期性地交替第一过滤器和第二过滤器。过滤后,分离的金属氧化物催化剂细粉可被收集并累积在催化剂累积器中。然后可以制备催化剂细粉,以在脱氢反应中重复使用。

[0019] 在前述说明书中,已经参照其具体实施方案描述了本发明。然而,说明书被认为是说明性的而非限制性的含义。例如,落入要求保护或公开的参数范围内,但在具体实例中未具体确定或尝试的链烷烃、金属氧化物催化剂、脱氢反应条件和设备以及催化剂细粉回收条件和设备,预期在本发明的范围内。

[0020] 本发明可以在不存在未公开的要素的情况下实施。此外,本发明可以适当地包括所公开的要素、由或基本由所公开的要素组成。例如,方法可以包括以下、由或基本由以下组成:使金属氧化物催化剂与具有2-8个碳原子的链烷烃在反应器中接触持续约0.05秒至约10分钟的反应时间。

[0021] 供选择地,从反应器流出物物流中回收催化剂细粉可以包括以下、由或基本由以下组成:使金属氧化物催化剂与具有2-8个碳原子的链烷烃接触,在使金属氧化物催化剂与链烷烃接触后产生包含金属氧化物催化剂细粉的反应器流出物物流,以及使反应器流出物物流与洗涤流体接触,以将金属氧化物催化剂细粉从反应器流出物物流转移至洗涤流体中,并形成冷却的催化剂流出物物流和基本不含催化剂的产物物流。

[0022] 在整个权利要求中使用的词语“包括(comprising)”和“包含(comprises)”应被解释为分别表示“包括但不限于(including but not limited to)”和“包含但不限于(includes but not limited to)”。

[0023] 如本文所用,词语“基本上”应指“大部分但不完全是所具体说明的”。

[0024] 如本文所用,单数形式“一(a)”、“一个(an)”和“该(the)”旨在也包括复数形式,除非上下文另有明确指出。

[0025] 如本文所用,关于给定参数的术语“约”包括所述值,并具有上下文所规定的含义(例如,它包括与给定参数的测量相关的误差程度)。

[0026] 如本文所用,术语“和/或”包括一个或多个相关列出项目的任何和所有组合。

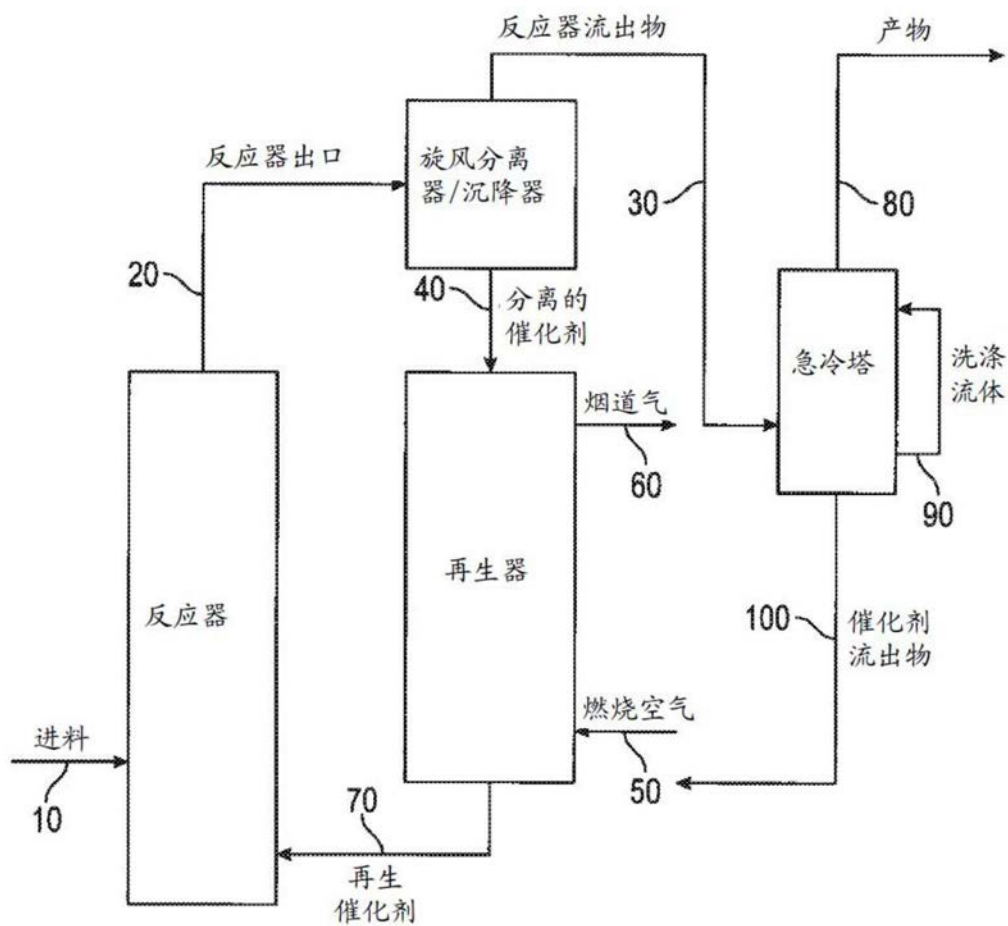


图1

积器中。

14. 权利要求8所述的方法,其中所述反应器流出物物流在急冷塔中与洗涤流体接触。

15. 权利要求14所述的方法,其中所述急冷塔具有气液接触元件。

16. 权利要求14所述的方法,其中所述急冷塔具有用于将洗涤油连续再循环至所述接触元件的再循环回路。

17. 权利要求14所述的方法,其中所述洗涤流体包括油或水。