Изобретение относится к способу регенерирования катализаторов дегидрирования, которые применяются для гетерогенного каталитического дегидрирования C_2-C_{30}-углеводородов.

Дегидрированные углеводороды необходимы в больших количествах в качестве исходных веществ для многочисленных промышленных способов. Например, дегидрированные углеводороды находят применение при получении детергентов, высокооктанового бензина и фармацевтических продуктов. Также из них получают многочисленные пластмассы полимеризацией олефинов.

Например, из пропилена получают акрилнитрил, акриловую кислоту или C_4-оксоспирты. Пропилен получают в настоящее время преимущественно парофазным или каталитическим крекингом подходящих углеводородов или таких смесей углеводородов, как тяжелый лигроин.

Патент US 4,788,371 описывает способ дегидрирования водяным паром углеводородов в газовой фазе в сочетании с окислительным повторным нагревом промежуточных продуктов, причем тот же катализатор применяется для селективного окисления водорода и дегидрирования с водяным паром. При этом водород может подводиться вместе со сырьем. Применяемый катализатор содержит благородный металл восьмой группы, щелочной металл и еще один металл из группы, включающей B, Ga, In, Ge, Sn и Pb на неорганическом оксидном носителе, таком как оксид алюминия. Способ может осуществляться за одну или несколько стадий в стационарном или движущемся слое катализатора.

В заявке WO 94/29021 описывается катализатор, который содержит состоящий в основном из смешанного оксида магния и алюминия Mg(Al)O носитель, а также благородный металл группы VIII, предпочтительно платину, металл группы IVA, предпочтительно олово, и в случае необходимости щелочной металл, предпочтительно цезий. Катализатор применяется при дегидрировании углеводородов, причем этот процесс можно осуществлять в присутствии кислорода.

В патенте US 5,733,518 описывется способ селективного окисления водорода кислородом в присутствии углеводородов, таких как н-бутан, на катализаторе, содержащем фосфат германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы или висмута, предпочтительно олова. Сжиганием водорода получают необходимую для эндотермического дегидрирования теплоту реакции по меньшей мере в одной зоне реакции.

Заявка EP-A 0 838 534 описывает катализатор дегидрирования без водяного пара алканов, в частности изобутана, в присутствии кислорода. Применяемый катализатор включает металл группы платины, который нанесен на носитель из оксида олова и оксида циркония, содержащий по меньшей мере 10% олова. Содержание кислорода в подаваемом на дегидрирование потока регулируется таким образом, что получаемое путем сжигания водорода кислородом количество теплоты равно необходимому для дегидрирования количеству теплоты.

В заявке WO 96/33151 описывается способ дегидрирования C_2-C_5алкана в отсутствии кислорода на катализаторе дегидрирования, содержащем Cr, Mo, Ga, Zn или металл группы VIII, при одновременном окислении образовавшегося водорода на способном восстанавению оксиде металла, таком как оксиды Bi, In, Sb, Zn, Tl, Pb или Te. При этом дегидрирование должно периодически прерываться, чтобы снова окислять восстановленный оксид источником кислорода. В US 5,430,209 описан соответствующий способ, при котором стадия дегидрирования и стадия окисления проходят последовательно и применяемые для этого катализаторы пространственно отделены друг от друга. В качестве катализаторов для селективного окисления водорода применяются оксиды Bi, Sb и Te, а также смешанные оксиды.

При гетерогенном каталитическом дегидрировании углеводородов со временем образуются небольшие количества высококипящих, высокомолекулярных органических соединений или углерода, которые осаждаются на поверхности катализатора и в его порах и со временем деактивируют катализатор. Его нужно регенерировать частично при сложных условиях с применением таких корродирующих газов, как хлор. Частично катализаторы больше не поддаются полной регенерации и поэтому имеют только малый срок службы.

Использованные катализаторы дегидрирования регенерируются обычно промывкой инертным газом, пропусканием через них содержащей кислород газовой смеси, промывкой инертным газом и заключительным активированием водородом, причем процесс проводят при атмосферном давлении. В способе согласно патенту US 5,087,792 катализатор регенерируется промывкой инертным газом, пропусканием содержащей кислород газовой смеси, промывкой инертным газом и последующим пропусканием смеси кислорода и хлористого водорода для повторного диспергирования активного металла (палладия) на носителе.

Задачей изобретения является разработка более эффективного способа регенерирования использованных катализаторов дегидрирования.

Эта задача решается способом регенерирования катализатора дегидрирования, включающим стадии (а) - (ж):

(а) промывку инертным газом при давлении от 0,5 до 2,0 бар и скорости подачи газа от 1000 до 50000 $ч^{-1}$;

(б) пропускание кислородсодержащей газовой смеси, содержащей инертный газ, при давлении от 2 до 20 бар и скорости подачи газа от 1000 до 50 000 $ч^{-1}$ в течение 0,25-24 ч при ступенчатом или непрерывном повышении концентрации кислорода от начального значения от 0,01 до 1 об.% O_2 до конечного значения от 10 до 25 об.% O_2;

(в) в случае необходимости пропускание кислородсодержащей газовой смеси, содержащей инертный газ, при давлении от 0,5 до 20 бар и при скорости подачи газа от 10 до 500 $ч^{-1}$ в течение 0,25-100 ч, причем концентрация кислорода составляет от 10 до 25 об.% O_2 ;

(г) в случае необходимости неоднократное быстрое противоположное изменение давления на фактор от 2 до 20 в пределах от 0,5 до 20 бар;

(д) промывку инертным газом или водяным паром;

(ж) активирование катализатора водородом;

при этом проводят по меньшей мере одну из стадий (в) или (г) и весь способ регенерирования осуществляют при температуре от 300 до 800°С.

Катализатор дегидрирования имеется в форме катализатора, встроенного в реактор дегидрирования. Однако он может также регенерироваться в отдельном реакторе регенерирования.

На стадии (а) промывку инертным газом осуществляют предпочтительно до того, пока промывочный газ больше не будет содержать следов продукта дегидрирования, например пропена и водорода, т.е. такие следы больше нельзя определить принятыми аналитическими методами, например газовой хроматографией. В общем для этого требуется промывка при давлении от 0,5 до 2,0 бар и скорости подачи газа от 1000 до 50 000 $ч^{-1}$ в промежуток времени от 0,1 до 24 ч. Давление составляет предпочтительно от 1 до 1,5 бар, скорость подачи газа составляет предпочтительно от 2000 до 20 000 $ч^{-1}$. Продолжительность стадии промывки составляет предпочтительно от 0,1 до 6 ч. В качестве инертного газа применяется в общем азот. Промывочный газ может, кроме того, содержать водяной пар в количестве, например, от 10 до 90 об.%.

На стадии (б) через слой катализатора пропускают содержащую кислород газовую смесь, чтобы сжигать поверхностные отложения кокса на гранулах катализатора. В качестве содержащей кислород газовой смеси применяют предпочтительно обедненный воздух, который наряду с инертным газом может содержать также и водяной пар, например, в количестве от 10 до 90 об.%. Содержание кислорода при этом последовательно повышают, в общем, начиная от исходной концентрации от 0,01 до 1 об.%, например 0,1 об.%, и до конечной концентрации от 10 до 25 об.%. Если содержащий кислород газ не содержит водяной пар и применяют воздух, то конечная концентрация составляет в общем прибл. 21 об.%. кислорода. Существенным является то, что процесс ведут при давлении, которое четко выше того давления, которое имеется во время дегидрирования. Давление составляет предпочтительно от 3 до 7 бар, например от 4 до 6 бар. Время обработки составляет предпочтительно от 0,5 до 12 ч, например от 1 до 9 ч. В общем процесс ведут при высокой скорости подачи газа. Она составляет предпочтительно от 2000 до 20000 $ч^{-1}$.

На стадии (в) через слой катализатора пропускают содержащую кислород газовую смесь, которая имеет высокую долю кислорода. Предпочтительно для этого применяют воздух. Содержащая кислород газовая смесь может содержать водяной пар, например, в количестве от 10 до 90 об.%. На этой стадии сжигается осажденный в порах частиц катализатора кокс. При этом работают при низкой скорости подачи газа, в общем, от 10 до 500 $ч^{-1}$, предпочтительно от 20 до 100 $ч^{-1}$. Давление не является критическим. Оно может быть равно давлению на стадии (б) или ниже. В общем давление составляет от 0,5 до 20 бар, предпочтительно от 1 до 5 бар.

На стадии (г) давление неоднократно быстро противоположно изменяют, т.е. в короткие промежутки времени производят попеременно повышение давления и понижение давления. Таким образом, можно эффективно удалять образовавшийся в порах CO_2. Предпочтительно давление изменяют от 2 до 20 раз на фактор от 2 до 5 в пределах от 1 до 5 бар. Например, в общем проводят по операции по повышению и понижению давления с 1 до 5, соответственно, с 5 до 1 бар. Общая продолжительность всех приемов повышения и понижения даления составляет предпочтительно от 0,1 до 1 ч. Для быстрого наращивания давления в реакторе следует выбирать скорость подачи газа не слишком низкой, и она составляет в общем от 100 до 50 000 $ч^{-1}$, предпочтительно от 1000 до 20 000 $ч^{-1}$.

Стадию (в) и стадию (г) могут проводить альтернативно. В любом случае проводится одна из этих стадий, стадия (г), в частности, проводится тогда, когда стадия (в) была проведена за короткий промежуток времени, например от 0,25 до 5 ч. Если стадия (в) проводится за более продолжительный период времени, например от 20 до 100 ч, то от стадии (г) можно отказаться.

На стадии (д) осуществляют промывку инертным газом, таким как азот или аргон, или водяным паром предпочтительно в течение 1-60 мин. После этого следует на стадии (ж) известное само по себе активирование катализатора водородом. Оно может проводиться чистым водородом или содержащим водород газом, который может содержать инертный газ и/или водяной пар, например, в количествах от 10 до 90 об.%. Предпочтительно активирование проводят при нормальном давлении в течение от 10 мин до 2 ч.

На всех стадиях от (а) до (ж) температура составляет от 300 до 800°С, предпочтительно, от 400 до 700°С.

Способом по изобретению могут регенерироваться любые пористые катализаторы, предпочтительно пористые катализаторы, которые содержат благородные металлы на оксидном носителе.

Примерами являются применяемый в способе Линде-Статойл катализатор, содержащий Pt и Sn на носителе из MgO/Al_2O_3, применяемый в процессе STAR катализатор, содержащий Pt на шпинели Zn/Al или

Mg/Al, или применяемый в способе UOP-Oleflex катализатор, содержащий платину на носителе тета-Al_2O_3.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы дегедрирования, в общем, имеют носитель и активную массу. Носитель при этом состоит из термостойкого оксида или смешанного оксида. Предпочтительно катализатор дегидрирования содержит в качестве носителя оксид металла, который выбран из группы, включающей диоксид циркония, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, оксид магния, оксид лантана, оксид церия и их смеси. Предпочтительными носителями являются диоксид циркония и/или диоксид кремния, особенно предпочтительны смеси из диоксида циркония и диоксида кремния.

Активная масса регенерируемого согласно изобретению катализатора дегидрирования, в общем, содержит один или несколько элементов VIII побочной группы, предпочтительно платину и/или палладий, в частности платину. Кроме того, катализатор дегидрирования может иметь один или несколько элементов I и/или II главных групп, предпочтительно калий и/или цезий. Далее катализатор дегидрирования может иметь один или несколько элементов III побочной группы, включая лантаниды и актиниды, предпочтительно лантан и/или церий. И, наконец, катализатор дегидрирования может иметь один или несколько элементов III и/или IV главной группы, предпочтительно один или несколько элементов из группы, включающей бор, галлий, кремний, германий, олово и свинец, в частности олово.

Предпочтительно регенерируемый согласно изобретению катализатор дегидрирования содержит по меньшей мере один элемент VIII побочной группы, по меньшей мере один элемент I и/или II главной группы, по меньшей мере один элемент III и/или IV главной группы и по меньшей мере один элемент III побочной группы, включая лантаниды и актиниды.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы дегидрирования могут быть получены следующим образом.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы дегидрирования могут быть получены на базе предшественников оксидов циркония, кремния, алюминия, титана, магния, лантана или церия, которые кальцинированием могут превращаться в оксиды. Они могут быть получены, например, золь-гель-способом, осаждением солей, обезвоживанием соответствующих солей, сухим смешением, переводом во взвешенное состояние или распылительной сушкой. Так, например, для получения смешанного оксида $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ сначала получают содержащий большое количество воды оксид циркония общей формулы $ZrO_2 \cdot xH_2O$ осаждением подходящего цирконий содержащего предшественника. Подходящими предшественниками являются, например, $Zr(NO_3)_4$, $ZrOCl_2$, или $ZrCl_4$. Осаждение осуществляют добавкой основания, например NaOH, KOH, Na_2CO_3 и NH_3, и описано, например, в заявке EP-A O 849 224.

Для получения смешанного оксида $ZrO_2 \cdot SiO_2$ полученный до этого, содержащий цирконий предшественник может смешиваться с содержащим кремний предшественником. Хорошо пригодными предшественниками для SiO_2 являются, например, его водосодержащие золи, такие как Ludox®. Смешение обоих компонетов может осуществляться простым механическим смешением или распылительным смешением в распылительной башне.

Для получения смешанного оксида $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ полученная как описано выше порошковая смесь $SiO_2 \cdot ZrO_2$ может смешиваться с содержащим алюминий предшественником. Это может происходить, например, путем простого механического смешения в смесителе. Получение смешанного оксида $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ может также осуществляться за одну единственную стадию сухим смешением отдельных предшественников.

Полученную порошковую смесь смешивают в смесителе с концентрированной кислотой и потом производят формование гранул, например, с помощью экструдера или штранг-пресса.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы дегидрирования имеют при особой форме выполнения определенную структуру пор. На нее можно целенаправленно влиять посредством применения смешанных оксидов. Так, например, применением Al_2O_3 можно получать макропоры в структуре при малой потере в результате прокаливания и определенном гранулометрическом составе.

Другая возможность целенаправленного получения носителей со специальным распределением радиусов пор для регенерируемых согласно изобретению катализаторов дегидрирования состоит в добавке различных полимеров во время изготовления, которые частично или полностью удаляются кальцинированием, причем поры образуются в определенном диапазоне радиусов пор. Смешение полимеров и предшественников оксидов может осуществляться, например, простым механическим методом смешения или же распылительной сушкой в распылительной башне.

Носители с бимодальным распределением радиусов пор могут быть изготовлены при применении поливинилпирролидона. Если его добавлять к одному или нескольким предшественникам оксидов элементов Zr, Ti, Al или Si, то после кальцинирования получают макропоры в диапазоне от 200 до 5000 нм.

Кальцинирование носителей для регенерируемых согласно изобретению катализаторов дегидрирования осуществляют после нанесения активных компонентов и проводят при температуре от 400 до 1000°C, предпочтительно от 500 до 700°C, особенно предпочтительно от 550 до 650°C и в частности от 560 до 620°C.

Носители для регенерируемых согласно изобретению катализаторов дегидрирования после кальци-

нирования имеют, в общем, высокую удельную поверхность по БЭТ. Поверхность по БЭТ, в общем, больше чем 40 $м^2$/г, предпочтительно больше чем 50 $м^2$/г, особенно предпочтительно больше чем 70 $м^2$/г. Объем пор катализаторов дегидрирования составляет обычно от 0,2 до 0,6 мл/г, предпочтительно, от 0,25 до 0,5 мл/г. Определяемый ртутной порометрией средний диаметр пор регенерируемого согласно изобретению катализатора дегидрирования составляет от 3 до 20 нм, предпочтительно от 4 и до 15 нм.

Характерным для одной формы выполнения регенерируемого согласно изобретению катализатора дегидрирования является далее бимодальное распределение радиусов пор. Поры при этом находятся в диапазоне до 20 нм и между 40 и 5000 нм. В пересчете на общий объем пор катализатора дегидрирования эти поры в сумме имеют долю по меньшей мере 70%. Доля пор меньше, чем 20 нм составляет при этом в общем от 20 и до 60%, доля пор с размером от 40 и до 5000 нм составляет, в общем, также от 20 до 60%.

Нанесение активного, т.е. вызывающего дегидрирование компонента, которым обычно является металл VIII побочной группы, осуществляют как правило путем пропитки подходящим предшественником соли металла. Вместо пропитки нанесение активного компонента может осуществляться другим способом, как, например, напрыскиванием предшественника соли металла. Пригодными предшественниками соли металла являются, например, нитраты, ацетаты и хлориды соответствующих металлов, возможны также и комплексные анионы применяемых металлов. Предпочтительно платина применяется в виде H_2PtCl_6 или $Pt(NO_3)_2$. В качестве растворителей для предшественников солей металлов пригодны вода, а также органические растворители. Особенно пригодны вода и низшие спирты, такие как метанол и этанол.

Пригодными предшественниками при применении благородных металлов в качестве активных компонентов являются также и золи благородных металлов, которые могут быть получены известными способами, например восстановлением соли металла в присутствии стабилизатора, такого как поливинилпирролидон, восстанавливающим агентом. Техника получения подробно описана в заявке DE 195 00 366.

Содержание в регенерируемых согласно изобретению катализаторах дегидрирования благородного металла в качестве активного компонента составляет от 0 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 1 мас.%, особенно предпочтительно от 0,05 до 0,5 мас.%.

Другие комопоненты активной массы могут быть нанесены или во время изготовления носителя, например совместным осаждением, или после изготовления носителя, например пропиткой носителя подходящими соединениями-предшественниками. В качестве соединений-предшественников применяют, как правило, соединения, которые поддаются преобразованию в соответствующие оксиды кальцинированием. Пригодны, например, гидроксиды, карбонаты, оксалаты, ацетаты, хлориды или смешанные гидроксикарбонаты соответствующих металлов.

Согласно другим формам выполнения регенерируемых согласно изобретению катализаторов дегидрирования активная масса содержит еще следующие компоненты:

по меньшей мере один элемент I или II главной группы, предпочтительно цезий и/или калий, с содержанием между 0 и 20 мас.%, предпочтительно между 0,1 и 15 мас.%, особенно предпочтительно между 0,2 и 10 мас.%;

по меньшей мере один элемент III побочной группы, включая лантаниды и актиниды, предпочтительно лантан и/или церий, с содержанием между 0 и 20 мас.%, предпочтительно между 0,1 и 15 мас.%, особенно предпочтительно между 0,2 и 10 мас.%;

по меньшей мере один элемент III и IV главной группы, предпочтительно олово, с содержанием между 0 и 10 мас.%.

Катализатор дегидрирования может быть стационарно встроен в реактор или же может применяться в форме псевдоожиженного слоя и иметь соответствующую форму. Пригодными являются такие формы, как мелкий щебень, таблетки, монолиты, шарики или продукты экструзии (жгуты, колеса, звезды, кольца).

В качестве дегидрируемых углеводородов могут применяться парафины, алкилароматы, нафтены или олефины с 2 до 30 атомами углерода. При этом способ особенно пригоден для дегидрирования линейных или разветвленных углеводородов с длиной цепи от 2 до 15 атомов углерода, предпочтительно с 2 до 5 атомов углерода. Примерами являются этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, н-ундекан, н-додекан, н-тридекан, н-тетрадекан, н-пентадекан. Особенно предпочтительным углеводородом является пропан. В дальнейшем описании изобретения часто дается ссылка на особо предпочтительный случай дегидрирования пропана, однако соответствующие признаки действительны аналогичным образом также и для других дегидрируемых углеводородов.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы применяются во всех обычных типах реакторов.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы могут использоваться в трубчатом реакторе с неподвижным слоем или в кожухотрубном реакторе. При этом катализатор находится (катализатор дегидрирования и в случае необходимости специальный окислительный реактор) в качестве стационарного слоя в реакционной трубе или в пучке реакционных труб.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы могут применяться в реакторе с движущимся слоем. Например, подвижный катализаторный слой может быть размещен в реакторе с радиальной пода-

чей потока. В нем катализатор медленно движется сверху вниз, в то время как реакционная газовая смесь течет радиально. Такой метод применяется в так называемом способе дегидрирования UOP-Oleflex. Применяемые при этом катализаторы в большинстве случаев имеют форму шариков.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы могут также применяться в псевдоожиженном слое. При этом целесообразным образом эксплуатируются два псевдоожиженных слоя рядом друг с другом, из которых один слой, как правило, находится в состоянии регенерирования.

Регенерируемые согласно изобретению катализаторы могут также применяться в полочном реакторе. Такой реактор содержит один или несколько следующих друг за другом катализаторных слоев.

Число катализаторных слоев может составлять от 1 до 20, целесообразным образом, от 2 до 8, в частности от 4 до 6. Реакционный газ проходит через катализаторные слои предпочтительно радиально или аксиально. В общем такой полочный реактор имеет неподвижный катализаторный слой.

Изобретение более подробно поясняется с помощью следующих примеров.

Примеры

Пример 1. Получение катализатора.

5000 г имеющего форму жгута смешанного оксида $ZrO_2 \cdot SiO_2$ фирмы Нортон (диаметр жгута 3 мм, длина жгута 3 мм) поливают раствором из 59,96 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 39,45 г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в 1600 мл этанола.

Состав размешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. После этого его сушат в течение 15 ч при 100°C и кальцинируют в течение 3 ч при 560°C. Затем катализатор обливают раствором 38,4 г $CsNO_3$, 67,7 г KNO_3 и 491,65 г $La(NO_3)_3$ в 1600 мл H_2O. Катализатор размешивают вращательной обработкой в течение 2 ч при комнатной температуре, затем сушат в течение 15 ч при 100°C и 3 ч кальцинируют при 560°C.

Катализатор имеет удельную поверхность по БЭТ в 84 $м^2/г$. Ртутная порометрия дает объем пор в 0,26 мл/г, поверхность пор составляет 71 $м^2/г$ и средний радиус пор 11,2 нм. 70% объема пор приходится на поры с диаметром максимально 20 нм, около 20% объема пор приходится на поры с диаметром от 40 до 100 нм и около 30% объема пор приходится на поры с диаметром более 40 и менее 5000 нм.

Пример 2. Регенерирование катализатора.

1000 мл полученного согласно примеру 1 катализатора разбавляют 500 мл стеатита и помещают в трубчатый реактор с внутренним диаметром в 40 мм. Катализатор обрабатывают последовательно каждый раз в течение 30 мин при 500°C сначала водородом, потом обедненным воздухом (80% азота и 20% воздуха) и в заключение снова водородом. Эти приемы отделяют по времени 15-ти минутной промывкой азотом. Затем через катализатор при 625°C пропускают 500 нл/ч пропана (99,5%-ного) и водяного пара в молярном соотношении пропан/H_2O в 1:1. Давление составляет 1,5 бара, скорость подачи газа 1000 $ч^{-1}$. Продукты реакции подвергают газовой хроматографии. Через два часа реакции 47% исходного пропана превращено в пропен с селективностью в 95%. Через 12 ч конверсия составляет 39% и селективность составляет 95%. Подачу пропана прекращают, реактор промывают азотом и водяным паром (скорость подачи газа составляет 2000 $ч^{-1}$). После этого при давлении в 4 бар подают обедненный воздух (98% азота и 2% воздуха) при 500°C. Затем содержание воздуха три раза повышают (сначала 96% азота и 4% воздуха, потом 92% азота и 8% воздуха, и наконец 83% азота и 17% воздуха). Скорость подачи газа составляет постоянно 2000 $ч^{-1}$. После этого через катализатор пропускают чистый воздух (скорость подачи 500 $ч^{-1}$) до тех пор, пока выход CO_2 не составит менее 0,04 об.%. Троекратным быстрым восстановлением и повторным повышением давления реактора (4 бар $\rightarrow$ 1 бар $\rightarrow$ 4 бар) десорбируют остаточную абсорбированную CO_2. В заключение, после промывки в течение 15 мин азотом через катализатор пропускают в течение 30 мин водород. Снова подают пропан как исходный продукт. После дегидрирования в течение 2 ч при 625°C получают конверсию пропана в 48% при 95% селективности. После дегидрирования в течение 12 ч конверсия составляет около 39% и селективность около 95%. Повторение такой же последовательности регенерирования и дегидрирования приводит при 625°C к конверсии пропана в 47% при селективности пропена в 95% через 2 ч. После дегидрирования в течение 12 ч конверсия составляет около 39% и селективность около 95%.

Сравнительный пример. Регенерирование катализатора.

1000 мл полученного согласно примеру 1 катализатора разбавляют в 500 мл стеатита и помещают в трубчатый реактор с внутренним диаметром в 40 мм. Катализатор обрабатывают последовательно каждый раз в течение 30 мин при 500°C сначала водородом, потом обедненным воздухом (80% азота и 20% воздуха) и в заключение снова водородом. Эти приемы отделяют по времени 15-ти минутной промывкой азотом. Затем через катализатор при 605°C пропускают 500 нл/ч пропана (99,5%-ного) и водяного пара в молярном соотношении пропан/H_2O в 1:1. Давление составляет 1,5 бар, скорость подачи газа - 1000 $ч^{-1}$. Продукты реакции подвергают газовой хроматографии. После дегидрирования в течение 2 ч 45% исходного пропана превращено в пропен с селективностью в 96%. После дегидрирования в течение 12 ч конверсия составляет 35% и селективность составляет 96%. Подачу пропана и водяного пара прекращают, реактор промывают азотом (скорость ее подачи 250 $ч^{-1}$). После этого через катализатор пропускают обедненный воздух (92% азота и 8% воздуха) при температуре 400°C и при давлении в 1,5 бар (скорость подачи газа составляет 250 $ч^{-1}$.). Затем содержание воздуха два раза повышают (сначала 83% азота и 17%

воздуха, потом 64% азота и 36% воздуха). После этого подают чистый воздух (скорость подачи: 250 $ч^{-1}$) в течение 3 ч. После промывки реактора азотом в течение 15 мин подают водород в течение 30 мин. Снова подают пропан и водяной пар в качестве исходного сырья. При этом после дегидрирования в течение 2 ч при 605°C получают конверсию пропана в 38% при 96% селективности. После дегидрирования в течение 12 ч конверсия составляет около 33% и селективность около 96%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регенерирования катализатора дегидрирования, содержащего оксид металла, выбранный из группы, включающей диоксид циркония, оксид алюминия, оксид кремния, диоксид титана, оксид магния, оксид лантана и оксид церия и платину и/или палладий, включающий стадии от (а) до (ж):

(а) промывка инертным газом при давлении от 0,5 до 2,0 бар и скорости подачи газа от 1000 до 50000 $ч^{-1}$;

(б) пропускание кислородсодержащей газовой смеси, содержащей инертный газ, при давлении от 2 до 20 бар и скорости подачи газа от 1000 до 50000 $ч^{-1}$ в течение от 0,25 до 24 ч при ступенчатом или непрерывном повышении концентрации кислорода от начального значения от 0,01 до 1 об.% O_2 до конечного значения от 10 до 25 об.% O_2;

(в) пропускание кислородсодержащей газовой смеси, содержащей инертный газ, при давлении от 0,5 до 20 бар и при скорости подачи газа от 10 до 500 $ч^{-1}$ в течение от 0,25 до 100 ч, причем концентрация кислорода составляет от 10 до 25 об.% O_2; и/или

(г) повторяемое быстрое противоположное изменение давления на фактор от 2 до 20 в пределах от 0,5 до 20 бар;

(д) промывка инертным газом;

(ж) активирование катализатора водородом;

при этом способ регенерирования осуществляют при температуре от 300 до 800°C.

2. Способ по п.1, содержащий один или несколько из следующих признаков:

стадию (а) проводят в течение времени от 0,1 до 24 ч;

промывку на стадии (а) осуществляют до тех пор, пока промывочный газ больше не содержит следов продукта дегидрирования и водород;

на стадии (а) скорость прохождения газа составляет от 2000 до 20000 $ч^{-1}$;

на стадии (а) давление составляет от 1 до 1,5 бар;

на стадии (б) в качестве содержащей кислород газовой смеси применяют воздух;

на стадии (б) содержащая кислород газовая смесь содержит от 10 до 90 об.% водяного пара;

на стадии (б) давление составляет от 3 до 7 бар;

на стадии (в) в качестве содержащей кислород газовой смеси применяют воздух, который в случае необходимости может содержать водяной пар;

на стадии (в) скорость прохождения газа составляет от 20 до 100 $ч^{-1}$;

на стадии (г) давление изменяют от 2 до 20 раз на фактор от 2 до 5 в пределах от 1 до 5 бар;

стадию (в) проводят в промежуток времени от 0,25 до 5 ч и проводят стадию (г);

стадию (в) проводят в промежуток времени от 20 до 100 ч и стадию (г) не проводят.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве подлежащего регенерированию катализатора дегидрирования применяют пористый катализатор.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования содержит диоксид циркония и/или диоксид кремния.

5. Способ по одному из пп.3 или 4, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования содержит по меньшей мере один элемент первой или второй главной группы, по меньшей мере один элемент третьей или четвертой главной группы и по меньшей мере один элемент третьей побочной группы, включая лантаниды и актиниды.

6. Способ по одному из пп.3-5, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования содержит цезий и/или калий.

7. Способ по одному из пп.3-6, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования содержит лантан и/или церий.

8. Способ по одному из пп.3-7, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования содержит олово.

9. Способ по одному из пп.3-8, отличающийся тем, что катализатор дегидрирования имеет бимодальное распределение радиусов пор, причем от 70 до 100% объема пор приходится на поры с диаметром менее 20 нм или между 40 и 5000 нм.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6