



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005113158/04, 29.10.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.10.2003

(30) Конвенционный приоритет:
29.10.2002 US 60/421,967

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2005

(45) Опубликовано: 10.06.2008 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2419997, 06.05.1947. US 2578704,
18.12.1951. SU 1713237 A1, 27.05.1996. SU
231527 A1, 01.01.1968. SU 129200 A1,
01.01.1960. US 5489724 A, 06.02.1996. EP
0532095 A2, 17.03.1993. GB 598650, 24.02.1948.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
30.05.2005

(86) Заявка РСТ:
US 03/034245 (29.10.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/039755 (13.05.2004)

Адрес для переписки:
127006, Москва, ул. Долгоруковская, 7,
Садовая Плаза, 11 этаж, фирма "Бейкер и
Макензи", для Е.А.Ариевича

(72) Автор(ы):

УРБАНСИС Майкл (US),
БАЛАКОС Майкл (US),
ГАРТСАЙД Роберт (US),
БРЮММЕР Роберт (US)

(73) Патентообладатель(и):
САД-КЕМИ ИНК. (US)

(54) СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к модифицированию способа Гудри дегидрирования алифатических углеводородов. Описан способ дегидрирования алифатических углеводородов, определяющий цикл, включающий следующие стадии: (а) загрузка катализатора дегидрирования в реактор с получением каталитического слоя, где слой устанавливает границы верхней секции, средней секции и нижней секции; (b) вакуумирование каталитического слоя; (с) восстановление каталитического слоя водородом и вакуумирование слоя; (d) введение алифатического углеводорода в зону каталитического слоя в виде газообразного продукта с предварительно заданной скоростью потока и таким образом, чтобы исходный продукт

первоначально контактировал в верхней секции слоя и выходил после контакта в нижней секции и после того, как углеводород дегидрировался; (е) продувание паром и регенерация каталитического слоя; (f) повторение стадий (b)-(е); и при этом продолжительность стадий (b)-(е) контролируют прибором для регулирования последовательности циклов, отличающийся тем, что (1) удлиняют продолжительность цикла за счет введения задержки, по крайней мере, в виде одного заранее определенного временного интервала, по крайней мере, в одну стадию цикла; и (2) вводят газообразный водород при концентрациях вплоть до около 7 мольных % H₂ в реакцию на стадии (d). Также описаны способы дегидрирования алифатических углеводородов (варианты).

Технический эффект - увеличение времени жизни катализатора, повышение его активности и

селективности, поддержание выхода желаемых олефинов. 3 н.з. и 14 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 2 6 1 0 3 C 2

RU 2 3 2 6 1 0 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 5/333 (2006.01)*C07C 5/32* (2006.01)*C07C 5/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005113158/04, 29.10.2003**(24) Effective date for property rights: **29.10.2003**(30) Priority:
29.10.2002 US 60/421,967(43) Application published: **10.10.2005**(45) Date of publication: **10.06.2008 Bull. 16**(85) Commencement of national phase: **30.05.2005**(86) PCT application:
US 03/034245 (29.10.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/039755 (13.05.2004)Mail address:
**127006, Moskva, ul. Dolgorukovskaja, 7,
Sadovaja Plaza, 11 ehtazh, firma "Bejker i
Makenzi", dlja E.A.Arievicha**

(72) Inventor(s):

**URBANSIS Majkl (US),
BALAKOS Majkl (US),
GARTSAJD Robert (US),
BRJuMMER Robert (US)**

(73) Proprietor(s):

SAD-KEMI INK. (US)(54) **METHOD OF IMPROVING CHARACTERISTICS OF DEHYDROGENATION CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to modification of the Houdry method of dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons. Description is given of the method of dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons, defining the cycle, which includes the following stages: (a) loading the dehydrogenation catalyst into the reactor with obtaining of a catalyst layer, where the layer sets the boundary of the upper section, middle section and the lower section; (b) evacuation of the catalyst layer; (c) restoration of the catalyst layer through hydrogen and evacuation of the catalyst layer; (d) introduction of the aliphatic hydrocarbon into the zone of the catalyst layer in the form of gaseous product with a given speed of flow and in such a way that, the initial product comes into contact

first in the upper section and come out after contact in the lower section, after the dehydrogenation of the hydrocarbon; (e) blowing out the vapour and regeneration of the catalyst layer; (f) repetition of stages (b)-(e); duration of stages (b)-(e) is controlled by a device for regulating the sequence of the cycles, differentiated by that, (1) the duration of the cycle increases due to delays, at least, in the form of one preliminarily defined time interval, of at least one stage of the cycle; and (2) hydrogen gas is introduced at percentage molar concentrations of up to 7% H₂ in the reaction during stage (d). The method of dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons (alternatives) is also given.

EFFECT: increased lifetime of the catalyst; increase in its activity and selectiveness; maintenance of the output of the desired olefins.

17 cl, 1 tbl, 3 ex

Перекрестные ссылки на связанные заявки

Настоящая заявка связана с предварительной патентной заявкой США с порядковым номером 60/421967, поданной 29 октября 2002 г. и приводимой здесь во всей полноте в виде ссылки.

5 Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу получения пропилена с использованием классического катализатора дегидрирования. Конкретно, способ включает рецикл водорода в сочетании с удлиненным по времени реакционным циклом дегидрирования, приводящим к неожиданной стабилизации скорости выхода в
10 способе дегидрирования алифатического углеводорода.

Дегидрирование алифатических углеводородов с образованием соответствующих комплиментарных олефинов является хорошо известным процессом. В типичном способе Гудри алифатический углеводород, такой как пропан, пропускают через слой катализатора дегидрирования, где углеводород дегидрируют до соответствующего комплиментарного
15 олефина, такого как пропилен, олефин выдувают из слоя, катализатор регенерируют и восстанавливают, и цикл повторяют (См., например, Патент США 2419997, который приводят здесь в виде ссылки).

Теоретически, катализатор должен возвращаться после стадии регенерации в его первоначальное состояние. На практике, однако, когда катализатор подвергается
20 эксплуатации в течение продолжительного периода времени, катализатор, как известно из области техники, связанной с катализаторами, претерпевшими старение, демонстрирует некоторую потерю функциональности, и, в результате, выход пропилена постепенно снижается. Таким образом, было бы полезно, если бы способ был усовершенствован так, чтобы снижалась скорость потери функциональности катализатора, тем самым увеличивая
25 время жизни катализатора, и чтобы, предпочтительно, повышалась активность и селективность катализатора, тем самым и поддерживая выход желаемых олефинов.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к модификации способа Гудри дегидрирования алифатических углеводородов, при котором имеет место удлинение по времени или
30 продление цикла, и рецикл водорода добавляется к исходному продукту. Комбинация удлиненного по времени цикла с рециклом водорода приводит к неожиданной стабилизации скорости выхода в способе дегидрирования. Способ в соответствии с настоящим изобретением показан на примере дегидрирования пропана до пропилена.

Подробное описание предпочтительного варианта осуществления изобретения

35 Способ настоящего изобретения предназначен для использования в реакциях дегидрирования алифатических углеводородов, конкретно, для производства олефинов. Способ использует классический катализатор дегидрирования и основан на известном способе дегидрирования. Однако способ модифицируют таким образом, что удлиняется по времени цикл способа и добавляется стадия рецикла водорода.

40 Катализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет собой катализатор дегидрирования, продаваемый Sud-Chemie, Inc под торговой маркой Catofin®. Катализатор загружают в ложе реактора, где ложе устанавливает границы верхней секции, средней секции и нижней секции. Алифатический углеводород подают на слой катализатора в виде исходного газообразного продукта с предварительно выбранной
45 скоростью потока и таким образом, чтобы исходный газообразный продукт первоначально контактировал с катализатором в верхней секции и выходил после контакта из нижней секции. В качестве примера алифатический углеводород представляет собой пропан, а целевым продуктом является пропилен.

Способ, в целом, соответствует традиционному способу Гудри, как описано в патенте
50 США 2419997. Способ Гудри включает ряд стадий, где слой катализатора вакуумируют, восстанавливают водородом и вакуумируют, затем вводят алифатический углеводород и дегидрируют, затем слой катализатора продувают паром и регенерируют, и цикл повторяют, начиная со стадии восстановления. В настоящем изобретении

продолжительность каждой стадии контролируют с помощью прибора для регулирования последовательности циклов, и многочисленные реакторы контролируют, используя прибор для регулирования последовательности циклов. Как известно в данной области техники, реакторы конструируют для последовательного функционирования так, чтобы когда первая группа реакторов принимает исходный материал, вторая группа реакторов находится в стадии регенерации, а третья группа реакторов может функционировать в следующей стадии, такой как стадия вакуумирования или продувки. (Термин "группа", как он использован здесь применительно к реакторам, может обозначать диапазон от одного реактора до множества реакторов, работающих параллельно). Стадии внутри индивидуальных реакторов проходят цикл согласно известному способу Гудри, с использованием прибора для регулирования последовательности циклов, контролирующего все реакторы одновременно. Таким образом, модификация в установлении времени реакции в первой группе реакторов автоматически приводит к изменению в установлении времени реакции в других реакторах, или, с иной точки зрения, изменение продолжительности стадии реакции в первой группе реакторов приводит к изменению продолжительности стадий процесса в других реакторах, контролируемых прибором для регулирования последовательности циклов.

Циклы, удлиненные по времени продолжительности, можно создавать путем введения одного или большего количества временных задержек, добавляемых к программе прибора для регулирования последовательности циклов. Задержку можно вводить множеством известных способов, и она может различаться по продолжительности. В предпочтительном варианте продолжительность задержки ограничивают минутами или секундами. Из-за того, что прибор для регулирования последовательности циклов контролирует одновременно несколько реакторов, задержка на одной стадии первой группы реакторов будет приводить к задержке на другой стадии во второй группе реакторов. Кроме того, для последовательного проведения процесса, когда задержку вводят в одну стадию для первой группы реакторов, задержка должна быть введена в ту же стадию для второй группы реакторов. В таком случае, общий результат становится наиболее понятным посредством примера: если задержку вводят в стадию восстановления для первой группы реакторов, прибор для регулирования последовательности циклов должен быть запрограммирован для применения такой же задержки и в стадию восстановления для всех реакторов. Но, из-за того, что реакторы функционируют последовательно, задержка на стадии восстановления для первой группы реакторов означает, что одновременная задержка будет осуществляться на другой стадии, например на стадии дегидрирования, во второй группе реакторов, увеличивая тем самым время дегидрирования и время регенерации в этих других реакторах. Когда после этого запрограммированная задержка на стадии восстановления будет применяться ко второй группе реакторов, первая группа реакторов будет осуществлять сопутствующую задержку на стадии дегидрирования за счет последовательного взаимодействия со второй группой реакторов. Таким образом, задержка, программируемая в конкретной стадии процесса для конкретной группы реакторов, реально будет оказывать воздействие на каждый из реакторов, участвующих в процессе в реальном времени. В целом, очевидно, что когда исходным газообразным продуктом является пропан, конверсия пропана увеличивается с введением задержек в программу прибора для регулирования последовательности циклов.

Кроме того, имеет место заметный сдвиг в температурном профиле для каталитического слоя, который наблюдается при удлинении по времени цикле. В течение нормального времени цикла дегидрирования температура каталитического слоя будет изменяться в пределах определенного температурного диапазона в верхней секции слоя, ΔT_t , в средней секции слоя, ΔT_m , и в нижней секции слоя ΔT_b . Увеличенные циклы также демонстрируют изменения температуры каталитического слоя, но пределы температур в каждой секции являются большими, чем в нормальном цикле. Таким образом, если для удлиненного по времени цикла температурный диапазон в верхней секции слоя определяют как ΔT_{te} , в средней секции слоя как ΔT_{me} , и в нижней секции слоя как ΔT_{be} ,

тогда ΔT_{te} будет больше, чем ΔT_t , ΔT_{me} будет больше, чем ΔT_m , и ΔT_{be} будет больше, чем ΔT_b . Когда исходным газообразным продуктом является пропан, относительные изменения температуры возрастают в средней и нижней секциях слоя больше, чем в верхней секции слоя.

5 Количество образующегося нагара увеличивается при удлинении по времени цикла. Точные причины этого явления не вполне очевидны, но возможно, что образование нагара непосредственно связано со сдвигом в температурном профиле - более продолжительное время регенерации делает возможным, чтобы повышенные температуры
10 распространялись на большую глубину в каталитическом слое, и чтобы повышенные температуры затем вызвали образование большего количества нагара. Независимо от причины, образование большего количества нагара оказывает вредное воздействие на срок службы катализатора и проявляется в снижении производства желаемого продукта, так как происходит старение катализатора. Таким образом, в то время как удлинённый по времени цикл улучшает конверсию, повышенное образование нагара делает способ с
15 удлинённым по времени циклом менее привлекательным.

Добавление водорода в способе реакции дегидрирования может снижать скорость образования нагара. Согласно настоящему изобретению, было обнаружено, что комбинация удлинённого по времени цикла с введением водорода приводит к неожиданной стабилизации скорости производства в способе дегидрирования. Хотя точный механизм,
20 обуславливающий эту стабилизацию скорости производства, неизвестен, теоретически предполагается, что введение водорода оказывает положительное воздействие на образование нагара - либо снижая, либо, по крайней мере, значительно замедляя образование нагара. В предпочтительном варианте осуществления изобретения водород добавляют при концентрации вплоть до 7 мольных % H_2 . Но даже относительно
25 незначительные добавки H_2 , например около 2 мольных %, могут быть эффективными для снижения скорости образования нагара и для стабилизации скорости производства в способе дегидрирования с удлинённым по времени циклом.

Водород можно обеспечить за счет любых известных источников, но из-за того, что водород образуется в процессе реакции дегидрирования, наиболее эффективным
30 источником для добавления водорода в реакцию является процесс рецикла. В настоящем изобретении, когда объединяют процесс рецикла водорода с удлинённым по времени циклом, наблюдается стабилизация скорости производства в способе дегидрирования.

Способ настоящего изобретения предназначен для использования в способе дегидрирования типа Гудри. Способ настоящего изобретения отличается от способов
35 известного уровня техники условием, что реакция включает удлинённый по времени цикл дегидрирования и что в реакцию вводят водород. Понятно, что применительно к другим аспектам способа могут быть осуществлены вариации без отклонения от объема притязаний по данному изобретению.

Примеры

40 Далее приведены рабочие примеры осуществления способа, при котором происходит улучшение характеристик катализатора дегидрирования.

Общая процедура;

Хромовый алюминийоксидный катализатор, продаваемый под торговой маркой Catofin[®], был приобретен в компании Sud-Chemie, Inc, Луизвиль, штат Кентукки, США.
45 Катализатор загружали на параллельные реакторы, контролируемые центральным процессором или прибором для регулирования последовательности циклов. Каталитический слой каждого реактора вакуумировали в течение 1 минуты, а затем каталитический слой восстанавливали водородом под низким давлением в течение 2 минут. Поток водорода останавливали и в зону каталитического слоя вводили пропан в
50 виде газообразного продукта, поток которого поддерживают в течение заранее определенного временного интервала (Время А) на стадии дегидрирования. Каталитический слой продували паром и регенерировали в течение заранее определенного временного интервала (Время В), и цикл повторяли, начиная со стадий вакуумирования и

ВОССТАНОВЛЕНИЯ.

Пример	1	2	3
Время А	9,0 мин	9,0 мин	10,7 мин
Время В	9,0 мин	9,0 мин	10,7 мин
Улучшенное состояние (дни)	5	10	16
H ₂ мольн. %	0,0	2,2	2,2
Средняя конверсия пропана (мас.%)	36,8	37,9	38,7
Средняя селективность пропилена (мас.%)	85,2	81,3	82,1
Средний выход пропилена (мас.%)	31,3	30,8	31,8

Формула изобретения

1. Способ дегидрирования алифатических углеводородов, определяющий цикл, включающий следующие стадии:

- (а) загрузка катализатора дегидрирования в реактор с получением каталитического слоя, где слой устанавливает границы верхней секции, средней секции и нижней секции;
- (б) вакуумирование каталитического слоя;
- (с) восстановление каталитического слоя водородом и вакуумирование слоя;
- (д) введение алифатического углеводорода в зону каталитического слоя в виде газообразного продукта с предварительно заданной скоростью потока и таким образом, чтобы исходный продукт первоначально контактировал в верхней секции слоя и выходил после контакта в нижней секции и после того, как углеводород дегидрировался;
- (е) продувание паром и регенерация каталитического слоя;
- (ф) повторение стадий (б)-(е); и

при этом продолжительность стадий (б)-(е) контролируют прибором для регулирования последовательности циклов, отличающийся тем, что (1) удлиняют продолжительность цикла за счет введения задержки, по крайней мере, в виде одного заранее определенного временного интервала, по крайней мере, в одну стадию цикла; и (2) вводят газообразный водород при концентрациях вплоть до около 7 мол.% H₂ в реакцию на стадии (д).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакционный цикл удлиняют по времени за счет введения одного или большего количества задержек, добавляемых к программе, контролирующей прибор для регулирования последовательности циклов.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что задержка определяется минутами.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что задержка определяется секундами.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что газообразный водород, добавляемый на стадии (д), добавляют при концентрациях от около 2 мол.% H₂ до около 7 мол.% H₂.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что источником газообразного водорода, который вводят на стадии (д), является процесс рецикла, связанный с реакцией дегидрирования.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что множество реакторов функционируют последовательно таким образом, что, в то время как первая группа реакторов принимает исходный продукт (стадия d), вторая группа реакторов находится в стадии регенерации (стадия е), и где задержка, вводимая в процесс первой группы реакторов, приводит к соответствующей задержке процесса во второй группе реакторов.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что продолжительность стадий процесса для каждой группы реакторов контролируют прибором для регулирования последовательности циклов.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что изменение продолжительности любой стадии процесса в первой группе реакторов сопровождается, по существу, равным изменением продолжительности той же стадии процесса для второй группы реакторов.

10. Способ дегидрирования алифатических углеводородов, определяющий цикл, включающий следующие стадии:

- (а) загрузка катализатора дегидрирования в реактор с получением каталитического слоя, где слой устанавливает границы верхней секции, средней секции и нижней секции;
- (б) вакуумирование каталитического слоя;
- (с) восстановление каталитического слоя водородом и вакуумирование слоя;

(d) введение алифатического углеводорода в зону каталитического слоя в виде газообразного продукта с предварительно заданной скоростью потока и таким образом, чтобы исходный продукт первоначально контактировал в верхней секции слоя и выходил после контакта в нижней секции и после того, как углеводород дегидрировался;

5 (e) продувание паром и регенерация каталитического слоя;

(f) повторение стадий (b)-(e); и

при этом множество реакторов функционируют последовательно таким образом, что, в то время как первая группа реакторов принимает исходный продукт (стадия d), вторая группа реакторов находится в стадии регенерации (стадия e), и при этом

10 продолжительность стадий (b)-(e) контролируют прибором для регулирования последовательности циклов, отличающийся тем, что (1) удлиняют продолжительность, по крайней мере, одной стадии цикла для каждой группы реакторов за счет введения одной или большего количества задержек в виде заранее определенного временного интервала, добавляемого в программу, контролирующую прибор для регулирования

15 последовательности циклов; и (2) вводят газообразный водород в реакцию на стадии (d) при концентрации вплоть до около 7 мол.% H_2 .

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что газообразный водород, добавляемый на стадии (d), добавляют при концентрациях от около 2 мол.% H_2 до около 7 мол.% H_2 .

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что источником газообразного водорода, который вводят на стадии (d), является процесс рецикла, связанный с реакцией дегидрирования.

13. Способ по п.10, отличающийся тем, что продолжительность цикла для каждой группы реакторов контролируют прибором для регулирования последовательности циклов.

14. Способ по п.10, отличающийся тем, что задержка, вводимая в первую группу реакторов, приводит к соответствующей задержке процесса во второй группе реакторов.

15. Способ дегидрирования алифатических углеводородов, определяющий цикл, включающий следующие стадии:

(a) загрузка катализатора дегидрирования в реактор с получением каталитического слоя, где слой устанавливает границы верхней секции, средней секции и нижней секции;

30 (b) вакуумирование каталитического слоя;

(c) восстановление каталитического слоя водородом и вакуумирование слоя;

(d) введение алифатического углеводорода в зону каталитического слоя в виде газообразного продукта с предварительно заданной скоростью потока и таким образом, чтобы исходный продукт первоначально контактировал в верхней секции слоя и выходил после контакта в нижней секции и после того, как углеводород дегидрировался;

(e) продувание паром и регенерация каталитического слоя;

(f) повторение стадий (b)-(e); и

при этом продолжительность стадий (b)-(e) контролируют прибором для регулирования последовательности циклов, и множество реакторов функционируют последовательно

40 таким образом, что, в то время как первая группа реакторов принимает исходный продукт (стадия d), вторая группа реакторов находится в стадии регенерации (стадия e), и при этом продолжительность стадий процесса для каждой группы реакторов контролируют прибором для регулирования последовательности циклов, отличающийся тем, что (1) вводят задержки в виде заранее определенных временных интервалов в программу, контролирующую прибор для регулирования последовательности циклов, таким образом, чтобы удлинить по времени продолжительность каждой стадии процесса в каждом реакторе; и (2) вводят газообразный водород в реакцию на стадии (d).

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что газообразный водород, добавляемый на стадии (d), добавляют при концентрациях от около 2 мол.% H_2 до около 7 мол.% H_2 .

50 17. Способ по п.15, отличающийся тем, что источником газообразного водорода, который вводят на стадии (d), является процесс рецикла, связанный с реакцией дегидрирования.