

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **025815**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2017.01.30**

(21) Номер заявки  
**201400463**

(22) Дата подачи заявки  
**2012.10.22**

(51) Int. Cl. **B01J 8/02 (2006.01)**  
**B01J 29/42 (2006.01)**  
**C07C 5/333 (2006.01)**

---

(54) **СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

---

(31) **11186322.1**

(32) **2011.10.24**

(33) **EP**

(43) **2014.08.29**

(86) **PCT/EP2012/070860**

(87) **WO 2013/060640 2013.05.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БОРИЛИС АГ (AT)**

(56) GB-A-1074129  
US-A1-2006004241  
US-A1-2006281958  
WO-A1-9523123

(72) Изобретатель:  
**Вейн Кристоф (BE), Мативанан Гухан (AT)**

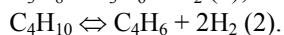
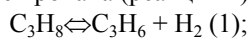
(74) Представитель:  
**Курышев В.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к системе катализаторного слоя, включающей горизонтальный слой катализатора, включающий смесь по крайней мере одного катализатора и по крайней мере одного первого инертного материала, предварительно определенный объем по крайней мере одного второго инертного материала, расположенного выше по потоку от катализаторного слоя, где объем реактора над системой катализаторного слоя не заполнен каким-либо твердым материалом (свободное пространство). Система катализаторного слоя характеризуется тем, что соотношение объема второго инертного материала и объема реактора над вторым инертным материалом (свободное пространство) находится между 0,04 и 0,73, предпочтительно между 0,06 и 0,30, наиболее предпочтительно между 0,09 и 0,20. Настоящее изобретение относится также к способу дегидрирования, использующему данную систему катализаторного слоя.

**B1****025815****025815****B1**

Настоящее изобретение относится к системе катализаторного слоя для процесса эндотермического дегидрирования согласно п.1 и способу эндотермического дегидрирования согласно п.12, использующему указанную систему катализаторного слоя.

Изобретение касается эндотермического способа дегидрирования углеводородов, в частности адиабатического каталитического дегидрирования парафинов и других углеводородов, такого как дегидрирование пропана (реакция 1) или дегидрирование бутана (реакция 2):



Дегидрирование углеводородов, в частности алифатических углеводородов, для превращения их в соответствующие олефины представляет собой хорошо известный процесс. Например, известно каталитическое дегидрирование таких углеводородов, как пропан, бутан, изобутан, бутены, этилбензол для получения соответствующих пропилена, бутилена, изобутилена, бутадиена и стирола. Реакции дегидрирования являются сильно эндотермическими процессами и поэтому увеличение подачи тепла способствует образованию олефинов.

Хорошо известным процессом дегидрирования является процесс Houdry CATOFIN®, в котором алифатический углеводород проходит через слой катализатора дегидрирования, где происходит дегидрирование углеводорода до соответствующего олефина, олефин вытекает из слоя, катализатор регенерируют и восстанавливают и цикл повторяется снова (США 2419997).

Другим хорошо известным процессом является процесс CATADIENE®, в котором осуществляют дегидрирование бутанов и бутенов с получением бутадиена. Этот процесс также является циклическим процессом, подобно упомянутому выше CATOFIN® процессу.

Как правило, катализатор нагревают путем контакта с горячим газом, обычно с воздухом. Алифатический углеводород, такой как пропан, проходит через горячий слой катализатора, который поставяет тепло для реакции дегидрирования. Так как реакция дегидрирования является эндотермической реакцией и процесс является адиабатическим, температура катализатора во время цикла дегидрирования постепенно снижается, что вызывает уменьшение коэффициента конверсии углеводорода. В особенности температура падает сверху катализаторного слоя, в частности на целых 100°C (США 2007/0054801 A1).

Для того, чтобы повторно нагреть катализаторный слой и удалить оседающий на катализаторе на стадии дегидрирования кокс, реактор очищают от углеводорода путем продувки и регенерируют с помощью нагретого до температуры 700°C воздуха. Тепло подают к катализаторному слою посредством горячего воздуха, который проходит через слой катализатора, а также сжиганием коксовых отложений на катализаторе. После повторного нагрева и регенерации катализатора и перед введением реактора в эксплуатацию, окисленный катализатор восстанавливают путем пропускания через слой катализатора газа-восстановителя, такого как водород. При этом также поставяется дополнительное тепло за счет окисления газа-восстановителя (США 2007/0054801 A1).

Проблема дополнительной подачи тепла к реакционному слою, чтобы компенсировать потребление тепла во время сильной эндотермической реакции, рассматривалась раньше и были предложены различные решения.

Например, в патенте США 6392113 B1 предлагают для осуществления реакции часть углеводорода подавать в предварительный каталитический реактор и повторно нагревать выходящий из предварительного реактора поток углеводорода до той же температуры, что и температура предварительного нагрева, до введения в главный каталитический реактор. Повторный нагрев можно осуществлять или с помощью выходящего после регенерации воздуха или путем отдельной подачи тепла.

WO 2007/030298 A1 описывает улучшенную систему катализаторного слоя. В одной части катализаторного слоя катализатор дегидрирования пропана смешивается с любым инертным материалом, который не генерирует тепло в течение всего процесса, а в другой части слоя катализатор дегидрирования пропана наряду с обычным инертным материалом смешивается с новым материалом, который является каталитически инертным по отношению к реакциям дегидрирования, крекинга, коксообразования и генерирует тепло, когда подвергается восстановлению и/или окислению.

US 2006/0004241 A1 описывает способ снижения градиента температуры в изотермическом процессе дегидрирования пропана. В этом патенте предлагается разбавлять катализаторный слой инертными частицами в начале катализаторного слоя, чтобы уменьшить температурный градиент в секции катализаторного слоя в изотермическом процессе дегидрирования пропана.

В WO 2007/018982 A1 используют две различные катализаторные зоны для адиабатического, неокислительного процесса дегидрирования углеводорода. Первая зона катализатора обладает более высокой активностью и более высокой способностью произвести больше кокса, чем вторая зона. Сгорание кокса в свою очередь обеспечивает дополнительное тепло.

Аналогичный подход используется в патенте США 4560824 A, где предлагается получать дополнительное тепло за счет увеличения производства кокса. Производство кокса, в свою очередь, стимулируют путем добавления в процессе дегидрирования в питающую подачу ненасыщенных компонентов.

Как следует из предшествующего уровня техники, существует несколько возможностей увеличения

теплоподачи во время дегидрирования, в частности путем увеличения температуры подаваемого углеводорода, путем увеличения температуры воздухоприемного отверстия и увеличения скорости воздушного потока. Дополнительное тепло может также быть обеспечено путем инжектирования и сжигания топливного газа вместе с воздухом для регенерации и увеличения скорости потока указанного инжекционного газа.

Однако есть несколько проблем, связанных с вышеупомянутыми возможностями.

Увеличение температуры подаваемого углеводорода может вызывать крекинг углеводородов до более легких продуктов и коксование в трубопроводах. Увеличение температуры воздухоприемного отверстия или скорости вводимого газа для увеличения температуры в слое катализатора может ускорить дезактивацию катализатора. Кроме того, предприятие работает на пределе возможностей воздушного оборудования. Увеличение скорости воздушного потока требует крупных капиталовложений (США 6392113 В1).

Таким образом, имеется необходимость в разработке метода обеспечения дополнительным теплом процесс дегидрирования алифатических углеводородов, лишенного вышеупомянутых недостатков.

Эта задача решается с помощью системы катализаторного слоя согласно п.1 и способа согласно п.12.

Соответственно, описывается система катализаторного слоя для применения в реакторе для процесса эндотермического дегидрирования, включающая

горизонтальный слой катализатора, включающий смесь по крайней мере одного катализатора и по крайней мере одного первого инертного материала;

предварительно определенный объем по крайней мере одного второго инертного материала, расположенного выше по потоку от катализаторного слоя;

где объем реактора над системой катализаторного слоя, включающей второй инертный материал, не заполнен каким-либо твердым материалом, т.е. реактор включает свободное пространство над системой катализаторного слоя. Это означает, что слой второго инертного материала как часть системы катализаторного слоя, расположенный выше по потоку от катализаторного слоя, не полностью заполняет оставшийся объем реактора над катализаторным слоем и, таким образом, не выполняет какой-либо функции подложки.

Система катализаторного слоя согласно изобретению характеризуется тем, что соотношение объема второго инертного материала и объема реактора над системой катализаторного слоя и, таким образом, над вторым инертным материалом (свободное пространство) находится между 0,04 и 0,73, предпочтительно между 0,06 и 0,3, наиболее предпочтительно между 0,09 и 0,2. Это означает, что объем второго инертного используемого материала всегда меньше, чем объем свободного пространства, т.е. объема реактора над вторым инертным материалом.

Следует отметить, что объем второго инертного материала включает материал как таковой, но также и возможные заполненные воздухом поры между частицами инертного слоя.

Согласно изобретению второй слой инертного материала расположен выше по потоку от катализаторного слоя. Это может быть осуществлено различными способами.

В одном предпочтительном воплощении изобретения слой второго инертного материала расположен сверху или на верхней поверхности катализаторного слоя, который обычно расположен горизонтально. Слой второго инертного материала и материал катализатора находятся в прямом контакте друг с другом.

Таким образом, в системе катализаторного слоя настоящего изобретения предварительно определенный объем второго инертного материала представляет собой слой, расположенный сверху или на верхней поверхности катализаторного слоя. В этом случае слой второго инертного материала может иметь толщину D приблизительно в диапазоне от 10 до 100 см, предпочтительно от 15 до 60 см, наиболее предпочтительно от 20 до 40 см. Толщина слоя второго инертного материала от 10 до 100 см будет соответствовать, например, соотношению объема второго инертного материала к свободному пространству от 0,04 до 0,73, толщина слоя второго инертного материала от 15 до 60 см будет соответствовать соотношению объема второго инертного материала к свободному пространству от 0,06 до 0,3 и толщина слоя второго инертного материала от 20 до 40 см будет соответствовать соотношению объема второго инертного материала к свободному пространству от 0,09 до 0,2.

В другом воплощении изобретения второй инертный материал располагается в дополнительном сосуде, расположенном выше по потоку от реактора. Таким образом, слой второго инертного материала и материал катализатора не находятся в прямом контакте друг с другом; они, напротив, пространственно разделены.

В другом воплощении системы катализаторного слоя настоящего изобретения предварительно определенный объем второго инертного материала располагается по крайней мере в одном дополнительном сосуде, расположенном выше по потоку от реактора. В этом случае объем второго инертного материала по крайней мере в одном сосуде может составлять от 15 до 180 т, предпочтительно 20-110 т и наиболее предпочтительно 30-70 т.

В дальнейшем воплощении настоящего изобретения описывается система катализаторного слоя,

включающая горизонтальный слой катализатора как смесь каталитического материала и первого инертного материала для использования в эндотермическом процессе, где в указанном процессе в реактор, включающий систему катализаторного слоя, при желании подают восстанавливающий газ для восстановления материала катализатора, тепловой поток, имеющий температуру  $T_1$ , для нагрева и/или регенерации каталитического материала с последующим введением потока углеводорода, имеющего температуру  $T_2$ , где  $T_1 > T_2$ .

Это означает, что температура  $T_1$  для нагревания и регенерации каталитического материала обычно на 50-140°C выше, чем температура подаваемого углеводорода  $T_2$ .

Кроме того, тепловой поток предпочтительно включает поток горячего воздуха или подачу воздуха и инъекционного газа. Таким образом, температура  $T_1$  теплового потока преимущественно представляет собой температуру, получаемую от сжигания воздуха и инъекционного газа. Однако возможно увеличение подачи тепла и другими методами. Например, тепло может быть обеспечено прямым сжиганием топливного газа или нагреванием воздуха без сжигания газа. Кроме того, возможно увеличение подачи тепла в катализаторный слой также такими методами, как нагревание кожуха реактора. Это означает, что возможен нагрев внутренней или внешней стороны реактора. Это означает также, что возможно добавление тепла внутри реактора или перед введением воздуха в реактор.

Система катализаторного слоя согласно изобретению включает слой второго инертного материала, расположенного выше по потоку от катализаторного слоя, где толщину  $D$  объема второго инертного материала, т.е. слоя второго инертного материала и/или количество второго инертного материала выбирают таким образом, чтобы на границе раздела второго инертного материала и катализаторного слоя достигалась почти постоянная, т.е. без отклонений или с небольшими отклонениями, температура  $T_3$ , где  $T_1 > T_3 > T_2$ .

"Граница раздела второго инертного материала и катализаторного слоя", как это определено в настоящем изобретении, означает не только область прямого контакта между вторым инертным материалом и катализаторным слоем, но может также означать, что второй инертный материал и катализаторный слой находятся в косвенном контакте друг с другом и скорее связаны посредством газовой коммуникации тепловым потоком и потоком углеводорода.

Обеспечивая дополнительный слой второго инертного материала выше по потоку от катализаторного слоя, например сверху катализаторного слоя, было неожиданно найдено, что можно добиться постоянной температуры  $T_3$  на границе раздела указанного слоя и катализаторного слоя или на выходе из указанного слоя к катализаторному слою, где температура  $T_3$  имеет величину, которая находится между температурой  $T_1$  потока тепла и температурой  $T_2$  потока углеводорода. Дополнительный инертный слой, таким образом, в состоянии буферизировать различия в температурах питания, так, например, как в случае увеличения подачи тепла.

Таким образом, теперь возможно обеспечить дополнительное тепло для процесса, не подвергая катализатор воздействию максимально допустимой для него температуры. Установка такого чистого инертного слоя также уменьшает температурные колебания сверху катализаторной зоны.

Дополнительный инертный слой аккумулирует тепло на стадии регенерации и выделяет его, предварительно подогревая пропан, на стадии дегидрирования. При аккумулировании тепла температура на выходе из этого слоя и, таким образом, на входе в катализаторный слой ниже этого слоя или на поверхности раздела обоих слоев амортизируется, приводя к более высокому подводу тепла при тех же температурах катализатора или ниже и даже при более высоких температурах катализатора с тем же подводом тепла. Таким образом, в обоих случаях можно снизить максимальные температуры в катализаторном слое с увеличением средней температуры катализатора.

При создании дополнительного слоя инертного материала сверху катализаторного слоя увеличивается изотермичность катализаторного слоя и увеличивается производства олефина при двух режимах эксплуатации. Кроме того, при использовании второго инертного материала, расположенного выше по потоку от катализаторного слоя, выполненного из каталитического материала и первого инертного материала, обеспечивается более быстрый запуск процесса, т.е. возрастает стабильность в начале процесса по сравнению с обычной установкой.

В первом способе эксплуатации вводимое количество тепла увеличивается добавлением большего количества тепла за счет подачи большего количества инъекционного газа во время регенерации. В результате увеличения тепла возрастает конверсия углеводорода, например конверсия пропана, что способствует более высокому производству олефина, например пропилена.

Во втором способе эксплуатации вводимое количество тепла поддерживают на постоянном уровне и, таким образом, избегают сильного падения температуры в пределах катализаторного слоя благодаря дополнительному слою инертного материала. Обеспечение постоянных, хотя и более низких рабочих температур, приводит к увеличению селективности желаемого олефина, такого как пропилен, изобутилен и бутadiен, и таким образом увеличивается общий выход. Более высокая селективность из-за дополнительного слоя инертного материала также сопровождается более длительным сроком службы катализатора и более длительными периодами между плановым циклом работы предприятия и заменой или сменой катализатора.

Независимо от двух способов эксплуатации при более высокой селективности или более высоком коэффициенте конверсии углеводорода значительно снижается потребление энергии, что выражается как GJ/тонну олефина, такого как полученный пропилен. Из одинакового количества подаваемого углеводорода, такого как пропан, можно получить большее количество олефина, такого как пропилен, как в процессе с большей селективностью, так и в процессе с большей подачей тепла, например путем подачи дополнительного инъекционного газа. Используя описываемую систему катализаторного слоя также возможно комбинировать описанные два способа работы, т.е. с более высокой селективностью и более высокой конверсией.

Температура T1 теплового потока, состоящего из горячего воздуха и инъекционного газа, может быть в диапазоне от 600 до 1000°C, предпочтительно между 700 и 900°C и более предпочтительно между 725 и 810°C.

Температура T2 потока углеводорода может быть в диапазоне между 400 и 650°C, предпочтительно 550-650°C.

В воплощении настоящей системы катализаторного слоя температура T3 при выходе из объема/слоя второго инертного материала на катализаторный слой или поверхность раздела между указанным вторым инертным слоем и катализаторным слоем не превышает температуру, при которой ускоряется процесс дезактивации каталитического материала. Таким образом, каталитический материал подвергается воздействию исключительно максимальной температуры эксплуатации, которая зависит от используемого в процессе дегидрирования каталитического материала.

Предпочтительно температура T3 составляет от 500 до 800°C, более предпочтительно между 550 и 750°C.

Предпочтительно, если температура T3 отклоняется самое большее на, примерно, 10-100°C, предпочтительно приблизительно на 20-80°C, наиболее предпочтительно на приблизительно 30-60°C.

Подходящими материалами, которые могут использоваться в качестве слоя инертного материала выше по потоку от катализаторного слоя, являются, например, оксиды элементов главных II, III и IV групп, переходных III, IV и V групп, смеси двух или более этих оксидов, а также нитриды и карбиды элементов главных III и IV групп. Типичными примерами являются оксид магния, оксид алюминия, диоксид кремния, стеатит, диоксид титана, диоксид циркония, оксид ниобия, оксид тория, нитрид алюминия, карбид кремния, силикаты магния, алюминиевые силикаты, глина, каолин и пемза. Вторым инертным материалом предпочтительно выбирают из группы, включающей оксид алюминия, глинозем, моногидрат оксида алюминия, гидрат окиси алюминия, алюмосиликат, переходные глиноземы, альфа-глинозем, кварц, силикат, алюминаты, обожженный гидротальцит, цеолиты и их комбинации. Глинозем является особенно предпочтительным.

В контексте настоящего изобретения "инертный материал" означает материал, который не оказывает каталитического действия в реакции дегидрирования, но может участвовать в других реакциях, таких как крекинг или коксование, которые имеют место в процессе дегидрирования.

Каталитически неактивный инертный второй инертный материал имеет предпочтительно низкую удельную поверхность по БЭТ. В основном она составляет <10 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно <5 м<sup>2</sup>/г, и особенно предпочтительно <1 м<sup>2</sup>/г. Низкая удельная поверхность может быть достигнута путем прокаливания вышеупомянутых оксидов или керамических материалов при высоких температурах, например >1000°C.

Второй инертный материал имеет коэффициент теплопроводности при 293°K >0,04 Вт/(мК), предпочтительно >0,4 Вт/(мК) и особенно предпочтительно >2 Вт/(мК).

Второй инертный материал может использоваться в форме раздробленного материала или формованных тел. Используемый в качестве верхнего слоя инертный материал может быть в форме раздробленных частиц. Частицы могут быть сферами, зернами и экструдатами. Как правило, размеры частицы, в особенности диаметр второго инертного материала, составляют по крайней мере около 2 мм.

Доля пористой фракции в пределах слоя второго инертного материала предпочтительно составляет по крайней мере 20%, более предпочтительно от 30 до 70%, особенно предпочтительно от 40 до 70%.

Катализаторный слой включает предпочтительно 50 об.% каталитического материала и 50 об.% первого инертного материала. Однако в случае дегидрирования изобутана 70 об.% каталитического материалы смешаны с 30% об инертных материалов (см. США 2007/054801 A1).

Каталитический материал предпочтительно выбирают из группы, состоящей из окиси хрома, окиси циркония или их смеси. Первый инертный материал предпочтительно выбирают из группы, состоящей из оксида магния, оксида алюминия, нитрида алюминия, окиси титана, диоксида циркония, оксида ниобия, алюмосиликата и др.

Типичный хромоксидный катализатор дегидрирования, изготовленный на алюмооксидном носителе, включает от приблизительно 17 до приблизительно 22 вес.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Этот тип катализатора дегидрирования известен, например, под названием Catofin® Standart catalyst (США 2008/0097134 A1). Следует понимать, что принцип настоящего процесса, а именно, использования дополнительного инертного слоя, применим к любому типу катализатора дегидрирования, а не только к тем, которые упоминаются в пределах контекста настоящей заявки. Таким образом, все другие обычно используемые катализаторы де-

гидрирования могут также использоваться.

Первый и второй инертный материал могут быть одинаковыми или же отличаться друг от друга.

Основная идея, лежащая в основе данного изобретения, не зависит от числа используемых реакторов и реакционных циклов. Амортизирующий или буферный эффект получается для циклов, имеющих различные временные периоды стадий дегидрирования, регенерации и восстановления.

Как описано выше, возможно размещение дополнительного слоя второго инертного материала не только сверху катали заторного слоя, но даже вместо или дополнительно в отдельном сосуде. В таком воплощении изобретения второй инертный материал заполняет отдельный сосуд, металлическая поверхность которого может быть защищен огнеупорным металлом. Количество используемого в этом случае инертного материала может составлять от 15 до 180 т, предпочтительно 20-110 т и наиболее предпочтительно 30-70 т.

Катализаторный слой получают путем смешивания или комбинирования каталитического материала и первого инертного материала. Определяют необходимое количество каталитического материала и затем смешивают с определенным количеством первого инертного материала. Катализаторный слой вакуумируют и восстанавливают водородом. Затем на катализаторный слой подают алифатический углеводород, такой как пропан, бутан, изобутан или ароматический углеводород, такой как этилбензол, и осуществляют дегидрирование сразу после контактирования с каталитическим материалом до соответствующего ненасыщенного углеводорода, такого как пропилен, бутadiен, изобутилен или стирол.

Соответственно, процесс эндотермического каталитического дегидрирования, использующий описанную выше систему катализаторного слоя, включающую горизонтальной слой катализатора, включающий смесь по крайней мере одного каталитического материала и по крайней мере одного первого инертного материала, предварительно определенный объем по крайней мере одного второго инертного материала, расположенный выше по потоку от катализаторного слоя, где объем реактора над системой катализаторного слоя не заполнен каким-либо твердым материалом (свободное пространство) и где соотношение объема второго инертного материала и объема реактора над вторым инертным материалом (свободное пространство) составляет от 0,04 до 0,73, предпочтительно от 0,06 до 0,3, наиболее предпочтительно от 0,09 до 0,2, включает следующие стадии:

прохождение восстанавливающего газа через объем второго инертного материала, расположенного сверху катализаторного слоя, и катализаторный слой, состоящий из каталитического материала и первого инертного материала, для восстановления каталитического материала;

прохождение теплового потока, имеющего первую температуру  $T_1$ , через объем второго инертного материала и катализаторный слой и, таким образом, нагрев второго инертного материала и катализаторного слоя и регенерацию каталитического материала в пределах катализаторного слоя;

прохождение потока углеводорода, имеющего вторую температуру  $T_2$  через объем второго инертного материала и катализаторный слой и, таким образом, дегидрирование углеводорода в катализаторном слое;

где  $T_1 > T_2$ ;

где температура  $T_3$  на границе раздела второго инертного материала и катализаторного слоя составляет  $T_1 > T_3 > T_2$ .

В воплощении изобретения температура  $T_1$  теплового потока находится в пределах 600-1000°C, предпочтительно 700-900°C, наиболее предпочтительно 725-810°C.

Тепловой поток предпочтительно включает поток горячего воздуха и поток инжекционного газа, как, например, поток топливного газа.

Поток горячего воздуха может подаваться со скоростью 100-500 м/ч, предпочтительно 150-400 м/ч, наиболее предпочтительно 200-300 м/ч, где 210 м/ч является типичной скоростью подачи.

Поток инжекционного газа может подаваться со скоростью 0,1-0,6 кг/с, предпочтительно 0,1-0,4 кг/с, наиболее предпочтительно 0,1-0,2 кг/с, где 0,125 кг/с является типичной скоростью подачи. При этом скорость подачи потока инжекционного газа сильно зависит от способа эксплуатации как описано выше.

Если производственный процесс должен проводиться с увеличенным вводом тепла согласно первому способу эксплуатации, тогда скорость потока инжекционного газа может быть увеличена. Благодаря наличию дополнительного слоя инертного материала увеличение тепла позволяет получать высшие олефины, не подвергая каталитический материал воздействию повышенной температуры, которая в противном случае инактивировала бы каталитический материал.

С другой стороны, если производственный процесс должен проводиться с использованием описываемой системы катализаторного слоя при обычных операционных параметрах согласно второму способу эксплуатации, тогда скорость потока инжекционного газа может не изменяться. Это позволяет при том же вводе тепла при пониженной или даже большей температуре воздействия на катализатор обеспечить более высокую селективность процесса и продлить жизнь катализатора.

В другом воплощении настоящего изобретения температура  $T_2$  потока углеводорода составляет 400-650°C, предпочтительно 550-650°C.

Поток углеводорода может подаваться со скоростью 20-60 м/ч, предпочтительно 25-50 м/ч, наиболее предпочтительно 30-45 м/ч.

Соотношение скорости подачи воздуха к скорости подачи углеводорода, как правило, находится в диапазоне от 4:1 до 10:1.

Предпочтительно, если температура ТЗ составляет 500-800°C, более предпочтительно 550-750°C.

В основном процесс согласно изобретению может проводиться при давлении от 100 до 750 мм рт.ст.

В соответствии с изобретением описываемый катализаторный слой и описываемый способ не ограничиваются указанными выше условиями. Например, тип, форма и размер инертного материала могут быть обычными для данных процессов. Данное изобретение применимо для всех эндотермических процессов, но в особенности для всех процессов дегидрирования. Данное изобретение, кроме того, не зависит от определенного состава, такого как тип материала, соотношение различных материалов и толщина каталитического слоя. Второй инертный используемый материал может применяться при всех температурах и скоростях.

Кроме того, описываемый процесс не зависит от определенного реакционного цикла и от количества используемых реакторов. Таким образом, настоящий процесс может использоваться в циклах дегидрирования, регенерации и/или на стадии восстановления любой продолжительности.

Данное изобретение более подробно иллюстрируется на следующих примерах в сочетании с приводимыми рисунками.

Фиг. 1 - схематическое изображение первого воплощения системы катализаторного слоя согласно настоящему изобретению.

Фиг. 2 - схематическое изображение второго воплощения системы катализаторного слоя согласно настоящему изобретению.

Фиг. 3 - первая диаграмма, показывающая температурный профиль обычного катализаторного слоя и процесса.

Фиг. 4 - вторая диаграмма, показывающая температурный профиль воплощения катализаторного слоя и процесса согласно изобретению.

Фиг. 1 схематично показывает первое воплощение собранной установки катализаторного слоя. Здесь показаны реактор 1 для осуществления процесса дегидрирования, имеющий катализаторный слой 3 и расположенный на нем слой инертного материала 2.

При дегидрировании пропана (ПДГ) горизонтальный катализаторный слой 3 представляет собой смесь инертного материала и каталитического материала при 50 об.% каждого. Каталитический материал представляет собой активную фазу, катализирующую дегидрирование, в то время как инертная фаза аккумулирует тепло, которое выделяется во время эндотермической реакции дегидрирования. Как правило, реакционный цикл составляет последовательность 7-15 мин регенерации горячим воздухом для подогрева катализаторного слоя и сжигания некоторого количества кокса и 7-15 мин дегидрирования пропана, включая некоторые побочные реакции, как, например, коксообразование.

Согласно описываемой системе катализаторного слоя дополнительный слой 2 второго инертного материала расположен сверху используемой смеси катализатор/инертный материал. Этот дополнительный слой 2 инертного материала имеет толщину приблизительно 20-40 см.

Тепловой поток 4, состоящий из горячего воздуха и топливного инжекционного газа, подается на систему катализаторного слоя 2, 3 для того, чтобы нагреть и регенерировать катализаторную систему. Затем осуществляют подачу углеводорода в виде пропана 5 в реактор 1. При прохождении через систему катализаторного слоя 2 и 3 происходит дегидрирование пропана, и таким образом формируется поток пропилена 6, который покидает реактор для дальнейшей обработки.

Фиг. 2 схематично показывает второе воплощение расположения системы катализаторного слоя согласно изобретению. Здесь слой инертного материала 2 размещается в отдельном сосуде 7. Ниже по течению от указанного сосуда 7 располагается реактор 1 для осуществления процесса дегидрирования, имеющий катализаторный слой 3.

Количество инертного материала в сосуде 7 составляет 30-72 т.

Тепловой поток 4, состоящий из горячего воздуха и топливного инжекционного газа, подается сначала в сосуд 7, проходит слой 2 инертного материала и затем подается на катализаторный слой 3 для того, чтобы нагреть и регенерировать катализаторную систему. Затем осуществляют подачу углеводорода в виде пропана 5 в сосуд 7 и затем в реактор 1. При прохождении через систему катализаторного слоя 3 происходит дегидрирование пропана, и таким образом формируется поток пропилена 6, который покидает реактор для дальнейшей обработки.

На фиг. 3 представлен температурный профиль обычного процесса согласно WO 95/23123 A1, где не используется дополнительный слой инертного материала, как в процессе согласно изобретению. Показаны температурные профили в начале углеводородного цикла и в конце углеводородного цикла. Цикл регенерации восстанавливает температуры материала катализаторного слоя. Температура в верхних слоях катализаторного слоя резко уменьшается во время цикла дегидрирования, что ясно следует из приведенного температурного профиля. Этого резкого изменения температуры можно, однако, избежать, если

реактор функционирует со вторым инертным материалом как показано ниже.

Пример 1. Первый способ эксплуатации - введение дополнительного тепла.

Согласно первому эксплуатационному способу, используя схему согласно фиг. 1, увеличивают поток инжекционного газа для того, чтобы обеспечить дополнительное тепло. Моделирование температур в инертном слое показывает, что температура на выходе внизу этого слоя может быть почти постоянной и пропан во время цикла дегидрогенизации нагревается до более высокой температуры, чем T2. На фиг. 4 показан температурный профиль катализаторного слоя для первого способа эксплуатации. Здесь представлены температура газа на выходе или на границе раздела T3 (сплошная линия) и температура газа на входе (пунктирная линия) T1, T2 инертного слоя, который в этом случае имеет толщину 40 см, в течение длительного времени. Температура на входе инертного слоя, т.е. температура сверху слоя, ясно отражает последовательные стадии дегидрирования (понижение температуры T2) и регенерации (повышение температуры T1) типового процесса дегидрирования пропана в период между регенерацией и дегидрированием.

Стадия дегидрирования характеризуется подачей пропана при более низкой температуре T2 и стадия регенерации характеризуется подачей тепла при более высокой температуре T1, представляющей объединенную температуру воздуха и сжигаемого инжекционного газа (пунктирная линия). В промежутке между этими двумя стадиями имеется также стадия паровой продувки и стадия восстановления при более низких температурах. Во время цикла дегидрирования верхняя часть катализатора охлаждается только на 38°C, гарантируя, таким образом, относительно высокую общую температуру для цикла дегидрирования и высокий общий коэффициент конверсии.

Увеличенный вход тепла с инертным слоем сверху не подвергает катализаторный материал воздействию более высокой температуры, чем максимально допустимая температура воздействия. В воплощении изобретения как здесь описано эта максимально допустимая температура воздействия T3 катализаторного материала составляет 550-700°C. Однако можно применять другие максимально допустимые температуры воздействия в зависимости от каталитического материала.

Толщина дополнительного слоя инертного материала также оказывает влияние на производительность процесса.

В основном, производство пропилена увеличивается при использовании дополнительного слоя инертного материала выше по потоку от катализаторного слоя.

Данные по конверсии и селективности (не показаны) указывают, что рост производства пропилена больше связан с увеличением конверсии, а не с более высокой селективностью.

Кроме того, коксообразование также ниже, чем в обычных партиях (не показаны).

Кроме того, нет никаких признаков значительного увеличения крекинга в катализаторном слое, т.е. в первом инертном материале и/или материале катализатора, при увеличении потока инжекционного газа. Это означает, что при рабочих температурах дегидрирования пропана термический крекинг значительно ниже, чем каталитический крекинг.

Суммируя можно сказать, что благодаря размещению дополнительного слоя второго инертного материала сверху обычного катализаторного слоя, можно значительно увеличить производство пропилена путем введения дополнительного тепла, например в форме дополнительного инжекционного газа. Можно вводить дополнительное тепло, не подвергая катализатор воздействию более высоких температур. Это положительно влияет на селективность и конверсию.

Пример 2. Второй способ эксплуатации - одинаковые режимы эксплуатации.

Была также проверена применимость описываемой системы катализаторного слоя, используя одинаковые режимы эксплуатации, т.е. без увеличения потока тепла. Производительность пропилена при использовании общепринятой схемы с одинаковой подачей тепла выше в первом случае, использующем дополнительный слой инертного материала сверху катализаторного слоя. При этом увеличивается производительность. Из сравнения селективности и коэффициента конверсии можно сделать вывод, что конверсия в обоих случаях одинакова. Более высокая производительность при использовании катализаторного слоя настоящего изобретения обеспечивается ростом селективности.

При высокой селективности наблюдается также меньшее коксообразование (не показано).

Инертный слой является основным фактором, влияющим на повышенную селективность в производстве пропилена. Он обеспечивает более низкие пиковые температуры в катализаторном слое, что оказывает большой эффект на селективность.

С другой стороны, средние температуры катализатора не сильно отличаются. В схеме, использующей катализаторную систему согласно изобретению, температура катализатора немного ниже из-за эндотермического характера реакции дегидрирования. Более высокая производительность приводит, таким образом, к более низкой средней температуре.

Суммируя можно сказать, что при работе с теми же параметрами процесса, дополнительный инертный слой обеспечивает преимущество с точки зрения селективности, приводящее к более высокой производительности пропилена.

Воздействие максимальной температуры на катализаторный слой ниже, чем в предыдущих схемах,



а селективность выше.

При совокупности инертного слоя со стандартными условиями проведения процесса увеличивается общая средняя производительность пропилена и катализатор подвергается воздействию более низких температур, главным образом, в верхней части катализаторного слоя.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Реактор для процесса эндотермического дегидрирования, содержащий горизонтальный слой катализатора, содержащий смесь по крайней мере одного катализатора и по крайней мере одного первого инертного материала;

по крайней мере один второй инертный материал, расположенный выше по потоку от катализаторного слоя, характеризующийся тем, что он имеет свободное пространство над вторым инертным материалом и катализаторным слоем подачи углеводорода и соотношение объема второго инертного материала и свободного пространства над вторым инертным материалом находится между 0,04 и 0,73, предпочтительно между 0,06 и 0,30, наиболее предпочтительно между 0,09 и 0,20, и при этом по крайней мере один второй инертный материал содержит оксиды элементов главных II, III групп и переходных групп III, IV и V и смеси двух или более таких оксидов, а также нитриды и карбиды элементов главных III и IV групп.

2. Реактор по п.1, характеризующийся тем, что второй инертный материал представляет собой слой, расположенный сверху или на верхней поверхности катализаторного слоя.

3. Реактор по п.2, характеризующийся тем, что слой второго инертного материала имеет толщину D в диапазоне от 10 до 100 см, предпочтительно от 15 до 60 см, наиболее предпочтительно от 20 до 40 см.

4. Реактор по п.1, характеризующийся тем, что второй инертный материал размещен по крайней мере в одном дополнительном сосуде, расположенном выше по потоку от реактора.

5. Реактор по п.1, характеризующийся тем, что объем второго инертного материала по крайней мере в одном сосуде составляет от 15 до 180 т, предпочтительно 20-110 т и наиболее предпочтительно 30-70 т.

6. Реактор по одному из предшествующих пунктов, характеризующийся тем, что объем второго инертного материала и/или количество второго инертного материала выбраны таким образом, чтобы на границе раздела второго инертного материала и катализаторного слоя достигалась почти постоянная температура T3, где  $T1 > T3 > T2$ , при этом первая температура T1 определена тепловым потоком для нагрева и/или регенерации каталитического материала, подаваемого в систему катализаторного слоя, и вторая температура T2 определена потоком углеводорода, подаваемого в систему катализаторного слоя, где  $T1 > T2$ .

7. Реактор по п.6, характеризующийся тем, что температура T3 составляет от 500 до 800°C, предпочтительно от 550 до 750°C.

8. Реактор по п.6 или 7, характеризующийся тем, что температура T3 отклоняется самое большее примерно на 10-100°C, предпочтительно приблизительно на 20-80°C, наиболее предпочтительно приблизительно на 30-60°C.

9. Реактор по одному из предшествующих пунктов, характеризующийся тем, что второй инертный материал выбран из группы, включающей оксид алюминия, глинозем, моногидрат оксида алюминия, гидрат окиси алюминия, алюмосиликат, переходные глиноземы, альфа-глинозем, алюминаты, обожженный гидротальцит, цеолиты, оксид магния, стеатит, диоксид титана, диоксид циркония, диоксид ниобия, оксид тория, нитрид алюминия, силикаты магния, глина, каолин, пемза и их комбинации.

10. Реактор по одному из предшествующих пунктов, характеризующийся тем, что второй инертный материал имеет удельную поверхность по БЭТ  $< 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , предпочтительно  $< 5 \text{ м}^2/\text{г}$  и особенно предпочтительно  $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

11. Реактор по одному из предшествующих пунктов, характеризующийся тем, что второй инертный материал имеет коэффициент теплопроводности при 293°K  $> 0,04 \text{ Вт}/(\text{мК})$ , предпочтительно  $> 0,4 \text{ Вт}/(\text{мК})$  и особенно предпочтительно  $> 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$ .

12. Способ эндотермического каталитического дегидрирования с помощью реактора по п.1, в котором

подают восстанавливающий газ через объем второго инертного материала, расположенный сверху катализаторного слоя, и катализаторный слой, состоящий из каталитического материала и первого инертного материала;

подают тепловой поток, имеющий первую температуру T1, через объем второго инертного материала и катализаторный слой и, таким образом, нагревают второй инертный материал и катализаторный слой и регенерируют каталитический материал в пределах катализаторного слоя;

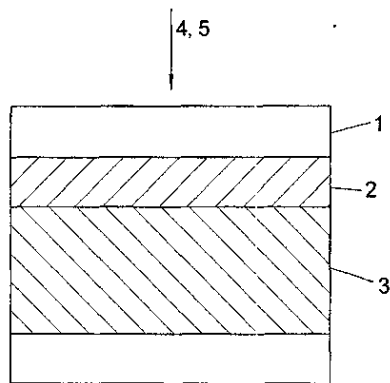
подают поток углеводорода, имеющий вторую температуру T2, через объем второго инертного материала и катализаторный слой и, таким образом, выполняют дегидрирование углеводорода в катализаторном слое, где  $T1 > T2$ , и при этом

температура T3 на границе раздела второго инертного материала и катализаторного слоя составляет  $T1 > T3 > T2$ .

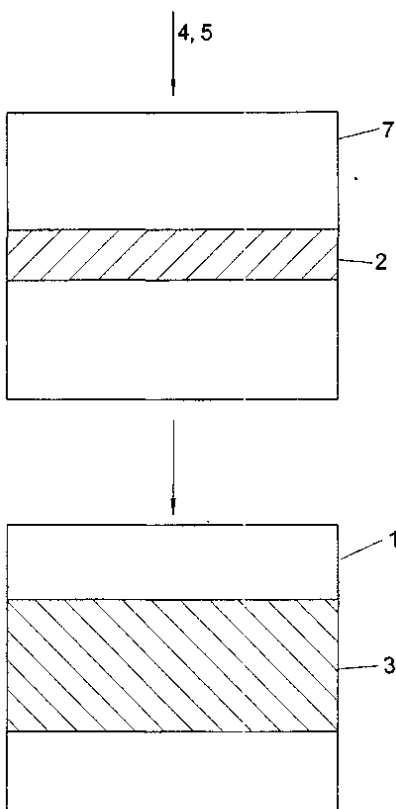
13. Способ по п.12, характеризующийся тем, что температура  $T_1$  теплового потока находится в пределах 600-1000°C, предпочтительно 700-900°C, наиболее предпочтительно 725-810°C.

14. Способ по одному из пп.12 или 13, характеризующийся тем, что температура  $T_2$  потока углеводорода составляет от 400 до 650°C, предпочтительно от 550 до 650°C.

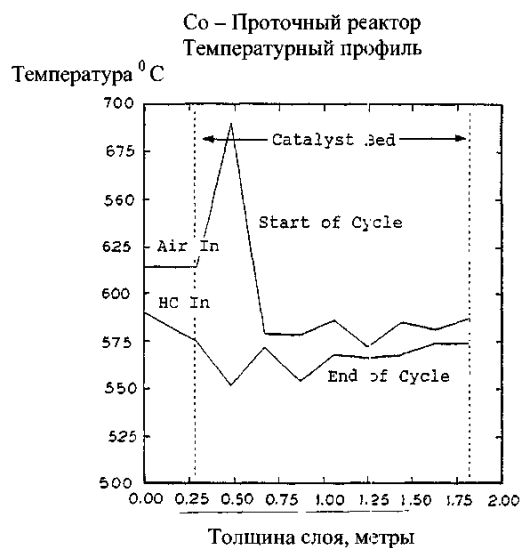
15. Способ по одному из пп.12-14, характеризующийся тем, что температура  $T_3$  составляет от 500 до 800°C, предпочтительно от 550 до 750°C.



Фиг. 1

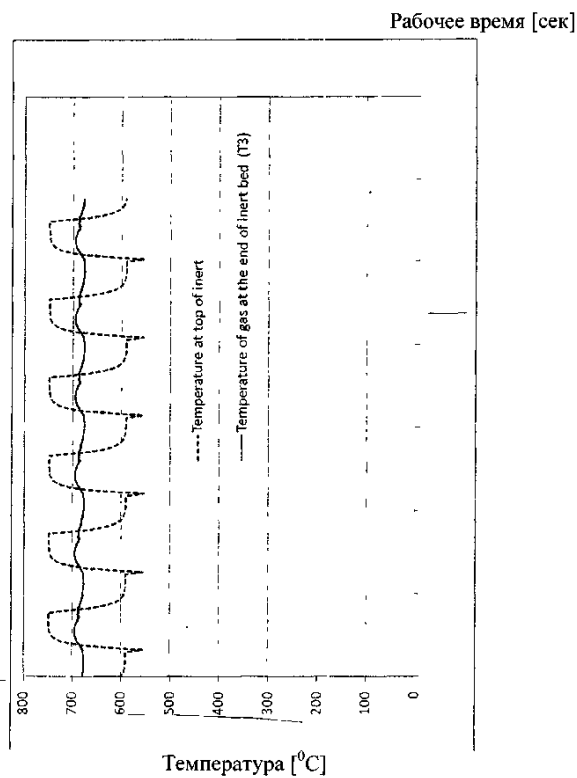


Фиг. 2



Catalyst Bed	-	Катализаторный слой
Start of Cycle	-	Начало цикла
Air In	-	Подача воздуха
HC In	-	Подача углеводорода
End of Cycle	-	Конец цикла

Фиг. 3



Temperature at top of inert	-	Температура сверху инертного слоя
Temperature of gas at the end of inert bed	-	Температура газа в конце инертного слоя (T3)

Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2