



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683137 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480059171. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 10. 14

C07C 5/333(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/903050 2013. 11. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 04. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/060371 2014. 10. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/073152 EN 2015. 05. 21

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M·T·普雷茨 M·W·斯图尔特

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 徐舒

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

催化脱氢方法

(57) 摘要

提供了一种改进的催化脱氢方法,所述方法包括在上流式流化反应器中在催化条件下使烷烃或烷基芳烃原料流与脱氢催化剂接触,其中所述流化反应器包括一个或多个反应器,所述催化条件包括范围从 500℃到 800℃的温度、范围从 0.1 到 1000 的重时空速、范围从 0.1 秒到 10 秒的气体停留时间,并且在流化反应器之后,通过使用旋风分离系统使夹带的催化剂与反应器的排出物分离,其中改进之处包括在上流式流化反应器和旋风分离系统之间插入冷却手段以大体上终止热反应,由此有效增加对于烯烃产物的总摩尔选择性。

1. 一种改进的催化脱氢方法,所述方法包括在上流式流化反应器中在催化条件下使烷烃或烷基芳烃原料流与脱氢催化剂接触,所述脱氢催化剂包含镓和铂并且由氧化铝载体或氧化铝氧化硅载体负载,其中所述流化反应器包括一个或多个选自由鼓泡床反应器、湍动床反应器、快速流化反应器和提升管反应器组成的群组的反应器,所述催化条件包括范围从500℃到800℃的温度、范围从0.1到1000的重时空速、范围从0.1秒到10秒的气体停留时间,并且在所述流化反应器之后,通过使用旋风分离系统使夹带的催化剂与反应器的排出物分离,其中所述改进之处包括在上流式流化反应器和所述旋风分离系统之间插入冷却手段以大体上终止热反应,由此有效地增大对于烯烃产物的总摩尔选择性。

2. 如权利要求1所述的改进的催化脱氢方法,其中在反应温度下热转化率不超过总转化率的20%。

3. 如权利要求1所述的改进的催化脱氢方法,其中所述冷却手段选自由以下组成的群组:(i)位于所述流化反应器和所述旋风分离系统之间的急冷换热器;和(ii)将冷却介质注入到所述流化反应器和所述旋风分离系统之间的区域中。

4. 如权利要求3所述的改进的催化脱氢方法,其中所述烷烃和/或烷基芳烃选自丙烷和/或乙基苯,并且热反应产物与催化反应产物的摩尔比为大于0到小于或等于0.1:1。

5. 如权利要求1所述的改进的催化脱氢方法,其中所述冷却手段是将冷却介质注入到所述反应区和所述提升管之间的区域中,其中所述冷却介质是选自由蒸汽和液态水组成的群组中的一种或多种。

6. 如权利要求2所述的改进的催化脱氢方法,其中在相等的总转化率下总选择性相比于不利用冷却手段的方法改进了至少0.5摩尔%。

7. 如权利要求3所述的改进的催化脱氢方法,其中所述冷却介质是选自由蒸汽、水、冷催化剂、液态烃、冷却后的产物气体、燃料和填料颗粒组成的群组中的一种或多种。

催化脱氢方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改进的催化脱氢方法。

背景技术

[0002] 在用于将石蜡烃和/或烷基芳烃脱氢为相关烯烃的流化反应系统中,石蜡烃和/或烷基芳烃原料的热(气相)反应的选择性有时显著低于催化选择性。例如,在丙烷的情况下,热脱氢为丙烯的选择性为约45摩尔%到50摩尔%,而催化脱氢为丙烯的选择性为约99摩尔%或更高。同样地,乙基苯热脱氢为苯乙烯的选择性为约67摩尔%,而乙基苯催化脱氢的选择性为约99摩尔%或更高。

[0003] 上流式流化反应器是使烷烃和烷基芳烃脱氢的经济手段。具体而言,提升管、湍动床反应器、鼓泡床反应器或快速流化反应器的优点在于能够在最短的停留时间下进行脱氢反应。然而,将产物气体和固体输送至催化剂分离系统以及分离系统本身增加了总的气体停留时间。这一额外的气体停留时间导致原料的反应选择性较小,生成所需产物的总反应器选择性较低。

发明内容

[0004] 本发明是一种改进的催化脱氢方法。具体而言,所述改进的方法通过使用急冷手段提高了对于相关烯烃的总反应器选择性。

附图说明

[0005] 为了描述本发明的目的,在附图中示出了示例性的形式;然而,应当理解的是本发明并不限于所显示的精确布置和装置。

[0006] 图1是本发明的旋风反应器系统的第一实施例的示意图,其中,冷却手段包括插入流化反应器和分离系统提升管之间的急冷换热器。

具体实施方式

[0007] 本发明的一个实施例提供了一种改进的催化脱氢方法,所述方法包括在上流式流化反应器系统中在催化条件下使烷烃或烷基芳烃原料流与脱氢催化剂接触,所述脱氢催化剂包含镓和铂并且由氧化铝载体或氧化铝氧化硅载体负载,其中所述上流式流化反应器系统包括一个或多个选自由鼓泡床反应器、湍动床反应器、快速流化反应器和提升管反应器组成的群组的反应器,所述催化条件包括范围从500℃到800℃的温度、范围从0.1到1000的重时空速、范围从0.1秒到10秒的气体停留时间,并且在所述流化反应器之后,通过使用旋风分离系统使夹带的催化剂与反应器的排出物分离,其中所述改进之处包括在流化反应器和旋风分离系统之间插入冷却手段以大体上终止热反应,由此有效地增大对于烯烃产物的总摩尔选择性。

[0008] 改进的方法在包括范围从500℃到800℃的温度的催化条件下是有用的。从500℃

到800℃的所有单个数值和子范围均包括在本文中并在本文中公开；例如，催化反应温度可以从500℃、550℃、600℃、650℃、700℃或750℃的下限到525℃、575℃、625℃、675℃、725℃或800℃的上限。例如，催化反应温度的范围可以为500℃到800℃，或者替代地，从600℃到800℃，或者替代地，从500℃到650℃，或者替代地，从575℃到675℃。

[0009] 改进的方法在包括范围从0.1小时⁻¹到1000小时⁻¹的重时空速（例如，烃原料的质量速率（磅/小时）与催化反应器中的催化剂的质量（磅）的比率）的催化条件下是有用的。从0.1小时⁻¹到1000小时⁻¹的所有单个数值和子范围均包括在本文中并在本文中公开；例如，催化反应的重时空速的范围可以从0.1小时⁻¹、1小时⁻¹、10小时⁻¹、100小时⁻¹或500小时⁻¹的下限到0.5小时⁻¹、5小时⁻¹、55小时⁻¹、450小时⁻¹或970小时⁻¹的上限。例如，催化反应的重时空速的范围可以从0.1小时⁻¹到1000小时⁻¹，或者替代地，从0.1小时⁻¹到500小时⁻¹，或者替代地，从400小时⁻¹到990小时⁻¹，或者替代地，从250小时⁻¹到750小时⁻¹。

[0010] 改进的方法在包括范围从0.1秒到10秒的气体停留时间的催化条件下是有用的。从0.1秒到10秒的所有单个数值和子范围均包括在本文中并在本文中公开；例如，催化反应的气体停留时间的范围可以从0.1秒、0.5秒、1秒、5秒或9秒的下限到0.4秒、0.8秒、3.5秒、7.8秒或10秒的上限。例如，催化反应的气体停留时间的范围可以从0.1秒到10秒，或者替代地，从0.1秒到5秒，或者替代地，从5秒到10秒，或者替代地，从2.5秒到7.5秒。

[0011] 在本发明的一个实施例中，改进可应用于催化石蜡烃脱氢反应，其中基于本文中描述的计算方法，在反应温度下热转化率不超过总转化率的20%。不超过总转化率的20%的所有单个数值和子范围均包括在本文中并在本文中公开。例如，在反应温度下热转化率可以为总转化率的20%或更少，或者替代地，在反应温度下热转化率可以为总转化率的16%或更少，或者替代地，在反应温度下热转化率可以为总转化率的14%或更少，或者替代地，在反应温度下热转化率可以为总转化率的12%或更少。

[0012] 本发明的改进可应用于所发生的全部反应中的70摩尔%或更多是脱氢的方法。

[0013] 改进的方法在上流式流化反应器中是有用的。上流式流化反应器系统包括一个或多个选自由鼓泡床反应器、湍动床反应器、快速流化反应器和提升管反应器组成的群组的反应器。此类反应器在现有技术中是已知的，这些类型中的任何一个或多个或组合都可用于本发明的实施例中。

[0014] 上流式流化反应器系统还包括旋风分离系统。旋风分离系统在现有技术中是已知的，并且在一些情况中包括两级或更多级的旋风分离。在存在超过一个旋风分离装置的情况下，流化物流进入到的第一分离装置称为初级旋风分离装置。来自初级旋风分离装置的流化排出物可以进入次级旋风分离装置。初级旋风分离装置在现有技术中是已知的，包括例如，初级旋风分离器，和以名称VSS、LD²和IRS²商购获得的系统。初级旋风分离器描述在例如美国专利号4,579,716；5,190,650；和5,275,641中。在利用初级旋风分离器作为初级旋风分离装置的一些已知的分离系统中，使用一套或多套另外的旋风分离器，例如次级旋风分离器和三级旋风分离器，从而进一步分离催化剂和产物气体。应了解任何初级旋风分离装置都可以用在本发明的实施例中。

[0015] 在上流式流化反应器的出口与旋风分离系统的进口之间插入冷却手段。在如图1所示使用两个或更多个上流式反应器的情况中，冷却手段可位于第一上流式反应器之后，并且在一些情况中位于第二上流式反应器之前，但是，在所有情况中均位于旋风分离系统

的进口之前。在一个实施例中,使用热交换器或急冷交换器。此类交换器是众所周知的,示例性的交换器包括可以加热蒸汽、丙烷或产物的壳管式交换器,或者能够由液态水产生高压蒸汽的锅炉,还可以是使用卡口型管的壳管式或常规的催化剂冷却器。替代地,可以使用盘管使蒸气过热,或者提供传热区域来加热液体,所述液体随后在保持液体/蒸气界面的锅炉容器外部气化。在一个替代性实施例中,冷却介质与离开上流式流化反应器的流化流接触。冷却介质可以是任何形式,包括液体、固体或气体。示例性的冷却介质包括蒸汽、液态水、冷催化剂、液态烃、冷却后的产物气体、燃料和填料颗粒。冷却介质可以是两种或更多种冷却介质的混合物。用作冷却介质的“冷催化剂”是指比上流式流化反应器中的催化剂的温度低至少10℃的脱氢催化剂。对通过反应器至少一次的催化剂使用催化剂冷却器能够生成这种较冷的催化剂。用作冷却介质的“冷却后的产物气体”指的是比上流式流化反应器排出的流化流冷至少50℃的脱氢产物气体。用作冷却介质的“燃料”包括,例如,氢气、甲烷气体、天然气及其混合物。尽管冷却介质的使用在本发明的范围内,不过使用热交换器的一个优点在于不必分离可能会引入的另外的气体或固体(即,冷却介质),这一分离会导致更大的旋风分离器和用于旋风分离器的容纳性容器。

[0016] 冷却手段降低了流化流的温度。在一个替代性实施例中,除冷却手段使流化流的温度降低了至少5℃之外,本发明提供根据本文中所公开的任一个实施例的改进的催化脱氢方法。至少5℃的所有单个数值和子范围均包含在本文中并在本文中公开。例如,温度的降低可以为至少5℃,或者替代地,温度的降低可以为至少7℃,或者替代地,温度的降低可以为至少9℃,或者替代地,温度的降低可以为至少11℃,或者替代地,温度的降低可以为至少13℃。

[0017] 在一个替代性实施例中,除烷烃是丙烷,并且由反应系统排出的热反应产物与催化反应产物的摩尔比为大于0:1到小于或等于0.1:1(其中反应系统被定义为进料和产物处于反应温度下的方法区域)之外,本发明提供根据本文中所公开的任一个实施例的改进的催化脱氢方法。在一个替代性实施例中,除烷基芳烃是乙基苯并且热反应产物与催化反应产物的摩尔比为大于0:1到小于或等于0.1:1之外,本发明提供根据本文中所公开的任一个实施例的改进的催化脱氢方法。在丙烷和乙基苯原料的两种情况中,从0:1到0.1:1的所有单个数值和子范围均包含在本文中并在本文中公开。例如,热反应产物与催化反应产物的摩尔比可以为从0:1、0.001:1、0.005:1、0.01:1、0.05:1或0.08:1的下限到0.003:1、0.008:1、0.02:1、0.05:1、0.08:1或0.1:1的上限。热反应产物与催化反应产物的摩尔比可以为0到0.1:1,或者替代地,从0.05:1到0.1:1,或者替代地,从0:1到0.05:1,或者替代地,从0.01:1到0.08:1。

[0018] 在一个替代性实施例中,除在相等的总转化率下总选择性相比于不采用冷却手段的方法改进了至少0.5摩尔%之外,本发明提供根据本文中所公开的任一个实施例的改进的催化脱氢方法。至少0.5摩尔%的所有单个数值和子范围均包含在本文中并在本文中公开。例如,在相等的总转化率下总选择性相比于不采用冷却手段的方法改进了至少0.5摩尔%,或者替代地,改进了至少1摩尔%,或者替代地,改进了至少1.5摩尔%,或者替代地,改进了至少2摩尔%。

[0019] 图1图示了本发明的旋风反应器系统1的第一实施例的示意图,其中冷却手段包括插在流化反应器和分离系统提升管之间的急冷交换器。所述系统包括上流式流化反应器

40,其中脱氢催化剂在烷烃或烷基芳烃原料与脱氢产物和氢的流中流化。流化流流出反应器40,并通过急冷换热器30,在急冷换热器中流化流的温度得以降低。流化流随后向上流经截头体20进入输送提升管10,随后进入二级旋风分离系统。旋风分离系统还包括将固体催化剂与流化流初步分离的初级旋风分离器50,分离出的催化剂经由料腿52从初级旋风分离器排出。包含气相脱氢产物、氢、未反应的原料和剩余的催化剂的初级旋风分离器的排出物从初级旋风分离器50排出,并进入次级旋风分离器60。另外的催化剂分离发生在次级旋风分离器60中,分离出的催化剂通过料腿62排出。次级旋风分离器60的排出物进入分离器增压室70中。

[0020] 在一个替代性实施例中,上流式流化反应器40的流化流排出物可进入管、容器或截头体20中,在所述管、容器或截头体中排出物与冷却介质接触。冷却介质被注入到输送提升管10的底部或者截头体20的顶部中,在图1中所示的括弧15所表示的区域内。在又一个实施例中,流化流排出物可流经急冷换热器30并与冷却介质接触。

[0021] 在一个替代性实施例中,一种改进的催化脱氢方法,所述方法包括在上流式流化反应器中在催化条件下使烷烃或烷基芳烃原料流与脱氢催化剂接触,所述脱氢催化剂包含铈和铂并且由氧化铝载体或氧化铝氧化硅载体负载,其中所述流化反应器包括一个或多个选自由鼓泡床反应器、湍动床反应器、快速流化反应器和提升管反应器组成的群组的反应器,所述催化条件包括范围从500℃到800℃的温度、范围从0.1到1000的重时空速、范围从0.1秒到10秒的气体停留时间,并且在所述流化反应器之后,通过使用旋风分离系统使夹带的催化剂与反应器的排出物分离,其中所述改进之处本质上由在上流式流化反应器和旋风分离系统之间插入冷却手段构成,从而大体上终止热反应,由此有效地增大对于烯烃产物的总摩尔选择性。

[0022] 实例

[0023] 以下实例描述了本发明但并不意图限制本发明的范围。

[0024] 比较实例1是美国公开申请20120123177中公开的上流式流化反应器系统和旋风分离系统的模型,所述模型将丙烷脱氢为丙烯,选择性为91摩尔%到94摩尔%。

[0025] 本发明实例1是如比较实例1中的上流式流化反应器系统的模型,所述模型还包括位于上流式流化反应器和旋风分离系统之间的急冷换热器。

[0026] 使用模型来说明以本发明获得的可能的丙烯选择性。

[0027] 高活性和高选择性的石蜡烃脱氢催化剂是已知的。作为一个实例,在PCT公开号PCT/US2012/046188中,表1显示了丙烷转化率为约37.6%,催化选择性为99.3摩尔%。在PCT/US2012/046188表1中说明的实验在600℃下进行,所述温度是展现极低气相反应的温度。PCT/US2012/046188,表6,如下表1再现,代表催化选择性,预期将产生极为活跃且具有高选择性的催化剂。

[0028] 表1

[0029]

循环编号	C ₃ H ₈ 转化率(%)	C ₃ H ₆ 选择性(%)
1	41.8	99.4
2	38.1	99.3
5	37.9	99.3

8	37.6	99.2
10	37.6	99.3

[0030] 替代地, PCT/US2012/046188, 表9, 如下表2部分再现, 显示出使用相同的催化剂, 在625℃下丙烷转化率为46.1%, 丙烷生成丙烯的选择性为96.4%。在625℃下, 丙烷显示出明显更多的气相反应, 这降低了实验中的总测得选择性。为了显示这点, 开发出如表3中所述的简单模型。

[0031] 表2

[0032]

实例	C ₃ H ₈ 转化率(%)	C ₃ H ₆ 选择性(%)
6	46.1	96.4

[0033] 表3 催化和气相丙烷→丙烯选择性模型

[0034]

	热动力学	单位	催化反应器实验室
In(a)	33.18		
Ea/R	-33769.5		
	剩余丙烷	摩尔%	100
	平均反应温度	℃	625
	停留时间	秒	2
	催化转化率	%	44
	催化选择性	摩尔%	99.3
	热速率, k	摩尔/秒	0.01197
	热转化率	%	2.4
	转化热	%	2.4
	热选择性	摩尔%	45
	总转化率	%	46.4
	总选择性	摩尔%	96.5

[0035] 催化选择性取自表1, 显示出选择性为99.3摩尔%。丙烷的热选择性取自Froment的工业工程化学工艺设计与开发(Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development)中的“丙烷的热裂解、动力学和产物分布(Thermal Cracking of Propane.Kinetics and Product Distributions)”(1968), 440页。使用Froment在“丙烷的热裂解、动力学和产物分布(Thermal Cracking of Propane.Kinetics and Product Distributions)”中所描述的Laidler系数, 采用如下Eqn.(1)中所示的Arrhenius方程式计算热反应速率,

[0036] (1) $k = Ae^{-E_a/(RT)}$

[0037] Arrhenius方程式的应用取自如下Eqn(2)中所示的Eqn.(1)的重排。这使得能够计算每秒钟的摩尔反应速率, k。

[0038] (2) $\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$

[0039] 随后对丙烷求热反应速率, 在45摩尔%选择性下可得。解得催化性能以获得测得

的总转化率。所得的总选择性随后应接近于实验中的测得值。在此情况中,模型显示出96.5摩尔%选择性,对比测得值96.4摩尔%。

[0040] 通过将催化反应器中的预期催化性能与相关的气相反应动力学相结合,采用以上描述的方法对本发明建模。

[0041] 反应器尺寸订定准则

[0042] 上部输送提升管

[0043] 输送部分的高度是基于装置的物理布局。因为装置在物理上是由烃汽提塔和两级旋风分离系统组成,因此在快速流化/湍动床反应器到旋风分离器之间存在最小距离。这增加了气体停留时间,从而导致丙烷的热裂解和产物的降解。

[0044] 该这一上部部分的直径是基于最大值约35到80ft/s设定,从而将催化剂和气体快速输送至旋风分离器,不会造成不必要的设备腐蚀或催化剂的消耗。

[0045] 快速流化/湍动床反应器

[0046] 下部反应器的直径和高度是基于所需的催化剂负荷来设定,从而以可能的最短气体停留时间实现所需的催化转化率。将上述模型应用于比较实例1。在比较实例1中,在预期的催化选择性下考虑下部反应器中的催化转化率为37.58%,输送提升管中为3.31%。在反应器、输送提升管和旋风分离器各区域中的催化反应之后,各区域中的剩余丙烷进行热反应。由于热反应和催化反应将同时发生,因此这是对选择性的粗略估计。结果为,反应系统实现了45.5%的转化率,总选择性为93.8摩尔%,如表4中所示。

[0047] 替代地,模型也可应用于反应器类型B。将模型应用于本发明实例1,显示在表5中。在本发明实例1中,在快速流化/湍动床反应器之后可直接应用急冷换热器或直接的急冷导入。通过立即急冷催化剂和气体,总转化率由45.5%降到43.3%,而选择性由93.8%增至96.2%。这比反应器类型A改进了差不多2.5摩尔%。事实上,额外的2.2%的转化率的增量选择性仅为45摩尔%,这是极差的,也是不理想的。

[0048] 除了单独改进方法的总选择性之外,催化反应器中的气体停留时间可增加,从而将总转化率的水平升至与反应器类型A所示相同的水平。如果转化率增大,可以在表6中找到结果。在这一实例中,实现了45.5%的丙烷转化率,总选择性为96.1摩尔%。

[0049] 使用急冷换热器或直接的急冷至提升管中能够提高对于所需的烯烃产物的选择性。替代地,可以升高反应温度,从而在与不使用急冷换热器的情况中类似的选择性下实现更高的转化率。

[0050] 表4

[0051]

热动力学	单位	催化反应器, 快速流 化/湍动	输送提升管至旋风 分离器	旋风分离器, 2 级紧 密耦合系统
剩余丙烷	摩尔%	100	60.6	56.1
平均反应温度	C	625	620	620
停留时间	秒	1.5	2.2	3.1
催化转化率	%	37.58	3.31	0
催化选择性	摩尔%	99.3	99.3	99.3
热速率	摩尔/秒	0.01197	0.00970	0.00970
热转化率	%	1.8	2.1	3.0
转化热	%	1.8	1.2	1.7
热选择性	摩尔%	45	45	45
总转化率	%	39.4	43.9	45.5
总选择性	摩尔%	96.8	95.6	93.8
总产率	摩尔%			42.7
增量选择性对比 实例 B	摩尔%			77.9

[0052] 表5

[0053]

		催化反应器, 快 速流化/湍动	急冷换热器	输送提升管至旋 风分离器	旋风分离器, 2 级 紧密耦合系统
剩余丙烷	摩尔%	100	60.6	57.1	56.9
平均反应温度	C	625	610	580	580
停留时间	秒	1.5	0.5	2.2	3.1
催化转化率	%	37.58	3.31	0	0
催化选择性	摩尔%	99.3	99.3	99.3	99.3
热速率	摩尔/秒	0.01197	0.00632	0.00165	0.00165
热转化率	%	1.8	0.3	0.4	0.5
转化热	%	1.8	0.2	0.2	0.3
热选择性	摩尔%	45	45	45	45
总转化率	%	39.4	42.9	43.1	43.3
总选择性	摩尔%	96.8	96.8	96.6	96.2
总产率	摩尔%				41.7

[0054] 表6

[0055]

		催化反应器, 快速流化/湍动	急冷换热器	输送提升管至旋风分离器	旋风分离器, 2 级紧密耦合系统
剩余丙烷	摩尔%	100	55.1	55.0	54.8
平均反应温度	°C	625	610	580	580
停留时间	秒	1.7	0.5	2.2	3.1
催化转化率	%	42.8	0	0	0
催化选择性	摩尔%	99.26	99.26	99.26	99.26
热速率	摩尔/秒	0.01197	0.00632	0.00165	0.00165
热转换率	%	2.0	0.3	0.4	0.5
转化热	%	2.0	0.2	0.2	0.3
热选择性	摩尔%	45	45	45	45
总转化率	%	44.9	45.0	45.2	45.5
总选择性	摩尔%	96.8	96.6	96.4	96.1
总产率	摩尔%				43.7

[0056] 本发明可以在不背离本发明的精神及其本质属性的情况下以其他形式实施, 因此, 应当提及由所附权利要求书而非前述说明书来指明本发明的范围。

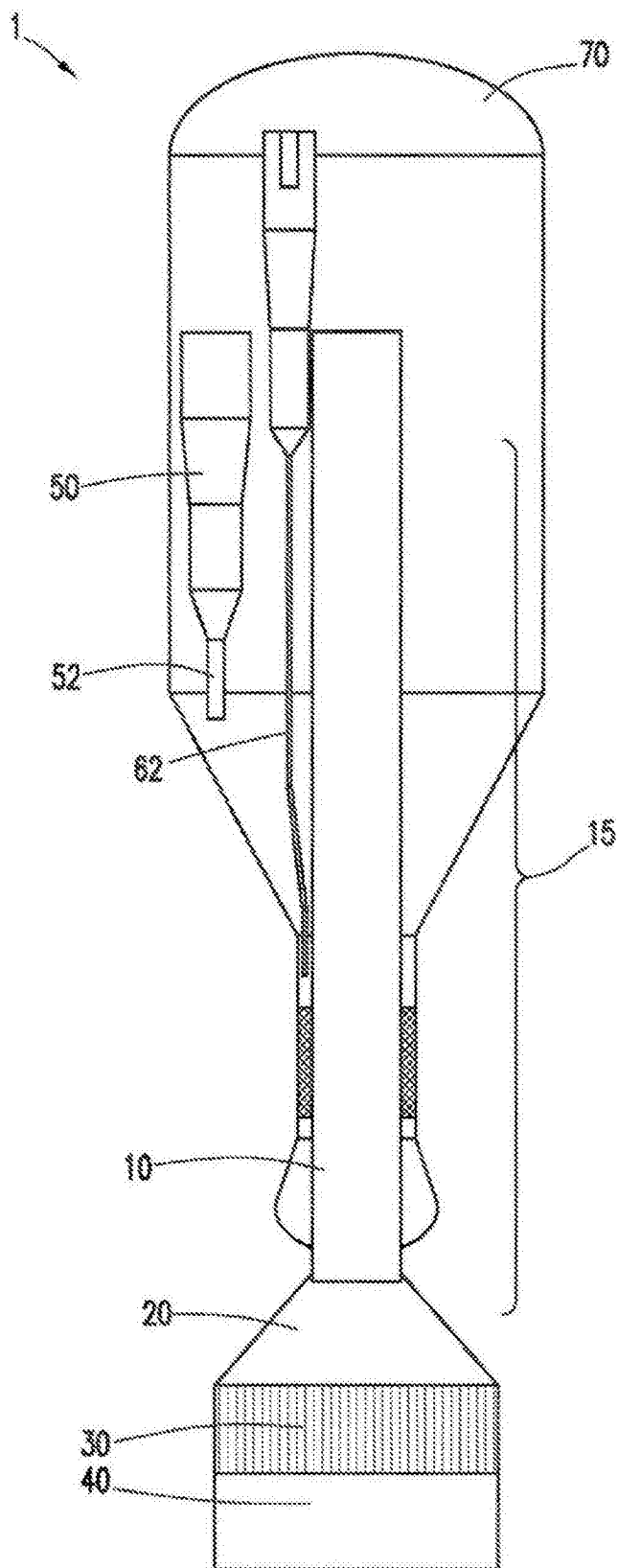


图1