(19) **RU** (11) **2 139 846** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 15/46, 5/333, B 01 J 38/04, 20/34**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96107462/04, 30.06.1994

(24) Дата начала действия патента: 30.06.1994

(30) Приоритет: 07.07.1993 US 08/088,306

(46) Дата публикации: 20.10.1999

(56) Ссылки: US, 4551571 A, 1985. SU, 937441, A, 1982. JP, 60-193933, A, 1985. US, 4891464, A, 1986. US, 4769506, A, 1988. SU, 739050, A, 1980. SU, 5Л7223, A, 1976.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 07.02.96

(86) Заявка PCT:
US 94/07474 (30.06.94)

(87) Публикация PCT:
WO 95/01947 (19.01.95)

(98) Адрес для переписки:
103055, Россия, Москва, а/я 11, Патентному поверенному Попеленскому Н.К.

(71) Заявитель:
Рейзион Енджиниэз энд Кэнстрактэз, Инк. (US)

(72) Изобретатель: Чен Шиоу-Шан (US), Хванг Шай-Ян (US), Олексий Славомир А. (US), Рэм Санеев (US)

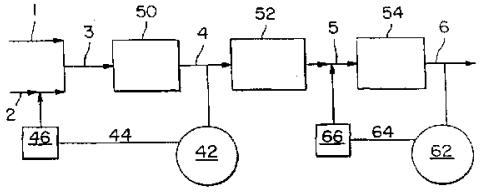
(73) Патентообладатель:
Рейзион Енджиниэз энд Кэнстрактэз, Инк. (US)

RU 2139846 C1

(54) СПОСОБ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА В АЛКЕНИЛАРОМАТИЧЕСКИЙ УГЛЕВОДОРОД, СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ АКТИВНОСТИ ЖЕЛЕЗООКИСНОГО КАТАЛИЗАТОРА И УСТАНОВКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Способ дегидрирования алкилароматического углеводорода в алкениларомати-ческий углеводород в присутствий водяного пара и железоокисного катализатора, активированного щелочным металлом, при повышенной температуре в реакторе отличается тем, что после завершения начального периода использования катализатора длительностью 3 - 45 дней образуют смешанный поток реагентов, состоящий из алкидароматического углеводорода, пара и соединения щелочного металла, в количестве, эквивалентном от 0,01 до 100 ч. на миллион по весу соединения щелочного металла по отношению к суммарному весу алкалароматического углеводорода и пара, и непрерывно добавляют образованный поток в реактор, при этом количество соединения щелочного металла достаточно для поддержания в основном постоянной степени превращения алкилароматического углеводорода и селективности получения алкениларомати-ческого углеводорода. Описывается также установка для вышеуказанного процесса. Технический результат - существенное увеличение срока службы слоя катализатора, используемого при каталитической дегидрогенизации алкилароматических углеводородов, при обеспечении высокой степени превращения и очень высокой селективности без необходимости прерывать процесс превращения. 2 с. и 59 з.п. ф-лы, 3 ил., 4 табл.



Фиг.1

RU 2139846 C1

(19) **RU** (11) **2 139 846** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 15/46, 5/333, B 01 J 38/04, 20/34**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96107462/04, 30.06.1994

(24) Effective date for property rights: 30.06.1994

(30) Priority: 07.07.1993 US 08/088,306

(46) Date of publication: 20.10.1999

(85) Commencement of national phase: 07.02.96

(86) PCT application:
US 94/07474 (30.06.94)

(87) PCT publication:
WO 95/01947 (19.01.95)

(98) Mail address:
103055, Rossija, Moskva, a/ja 11, Patentnomu poverennomu Popelenskomu N.K.

(71) Applicant:
Rejzion Endzhiniehz ehnd Kehnstraktehz, Ink. (US)

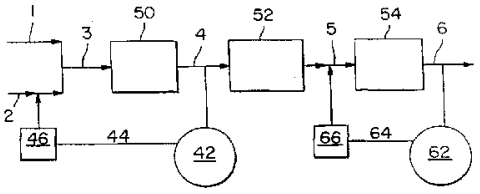
(72) Inventor: Chen Shiou-Shan (US), Khvang Shaj-Jan (US), Oleksij Slavomir A. (US), Rehm Saneev (US)

(73) Proprietor:
Rejzion Endzhiniehz ehnd Kehnstraktehz, Ink. (US)

(54) METHOD OF DEHYDROGENATION OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBON INTO ALKENYLAROMATIC HYDROCARBON, METHOD OF REGENERATION AND STABILIZATION OF IRON OXIDE CATALYST ACTIVITY, AND INSTALLATION FOR DEHYDROGENATION OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical synthesis. SUBSTANCE: dehydrogenation conducted in presence of water steam and iron oxide catalyst activated by alkali metal at elevated temperature is distinguished by that, after completion of initial period of catalyst utilization (3 to 45 days), mixed reagent stream is formed consisting of alkylaromatic hydrocarbon, steam, and alkali metal compound in amounts equivalent to 0.01 to 100 ppm of alkali metal compound based on summary weight of alkylaromatic hydrocarbon and steam; formed stream is continuously fed into reactor with amount of alkali metal sufficient to essentially maintain constant level of alkylaromatic hydrocarbon conversion and selectivity of alkenylaromatic hydrocarbon formation. EFFECT: increased lifetime of catalyst and selectivity of continuously conducted process. 61 cl, 3 dwg



Фиг.1

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

Настоящее изобретение относится к способу и соответствующей ему установке для существенного увеличения срока службы слоя катализатора, используемого при каталитической дегидрогенизации алкилароматических углеводородов, при обеспечении высокой степени превращения и очень высокой селективности без необходимости прерывать процесс превращения.

Уровень техники

Известно, что алкилароматический углеводород может быть каталитически дегидрирован с образованием алкениларомати-ческого углеводорода, примером является превращение этилбензола в стирол. Из предыдущего уровня техники известен целый ряд разных катализаторов дегидрирования и параметров процесса, причем все они имеют различные преимущества и недостатки. В общем из предыдущего уровня техники известно, что некоторые компромиссы обычно должны делаться между степенью превращения и селективностью, между степенью превращения и сроком службы катализатора и так далее. Например, недостаток получения более высокой степени дегидрирования алкилароматических соединений в некоторых процессах может состоять в более низкой селективности, т.е. в более высоком содержании нежелательных побочных продуктов дегидрирования. Очевидно, наиболее целесообразным и эффективным по стоимости является достижение как высоких степеней превращения, так и высокой селективности, если это возможно.

Срок службы катализатора и связанные с этим факторы стоимости представляют собой еще один важный показатель процессов дегидрирования. Первейшими являются расходы, связанные с самим катализатором. Хотя стоимость за единицу катализатора может не быть значительной, из-за больших требуемых объемов катализатора, также как и издержек на избавление от использованного, загрязненного катализатора приемлемым для окружающей среды образом, срок службы катализатора и способность к регенерированию использованного катализатора являются принципиальными в промышленном процессе дегидрирования. Во-вторых идут издержки, связанные с остановкой большого, возможно многостадийного реактора дегидрирования, работающего при температурах порядка 600 °C, с целью замены либо регенерации катализатора. В дополнение к очевидным издержкам на оплату рабочей силы имеют также место капитальные затраты из-за отключения дорогостоящего оборудования на довольно продолжительное время. Потери тепла добавляют дополнительные затраты при замене катализатора или его регенерации. Еще большее значение имеет стоимость невыпущенной продукции во время остановки.

Таким образом, с одной стороны предпочтительным является доведение до максимума срока службы катализатора. Однако, с другой стороны, естественное отравление катализатора в процессе работы ведет к снижению степени превращения, уровня селективности или и того, и другого, что приводит к нежелательной потере эффективности процесса. В литературе встречаются разнообразные возможные объяснения типичного отравления катализаторов дегидрирования при использовании. Они включают в себя карбонизацию поверхности катализатора, физическое разрушение структуры катализаторов, потерю активаторов катализа и прочее. В зависимости от катализатора и от различных параметров процесса может работать один или несколько из этих механизмов или же другие, еще не идентифицированные механизмы.

Хотя в технике описываются разнообразные способы регенерации использованного катализатора с целью временного и только частичного восстановления эффективности катализатора, эти способы обычно влекут за собой остановку дегидрирования, отключение реактора дегидрирования или, в некоторых случаях, удаление катализатора для регенерации в другом месте. Кроме того, воздействие на процесс такой периодической регенерации катализатора приводит к нежелательному пилообразному характеру изменения качества выпускаемой продукции: степени превращения и селективность, в начале относительно высокие, медленно и непрерывно ухудшаются до того момента, когда катализатор регенерируют для восстановления относительно высокой степени превращения и селективности. Однако сразу после этого эффективность катализатора вновь начинает ухудшаться. Как результат, невозможно использовать обычные способы регенерации катализатора для достижения существенно стабильных условий процесса при высоких степени превращения и селективности.

Например, в описаниях к германским патентам N DD 298353, DD 298354, DD 298355, DD 298356 и DD 298357 описан 3-х стадийный процесс регенерации каталитического слоя при дегидрировании этилбензола в стирол, включающий: (1) остановку реакции и замену парового потока на смешенный поток пара и этилбензола; (2) последующий этап тепловой обработки и (3) последующее введение ионов калия во вводимый пар (например, путем испарения KOH или K_2CO_3). Ни в одном из этих патентов, однако, не описывается и не предлагается регенерация катализатора in situ без прерывания процесса. Процесс согласно этим германским патентам был бы дорогостоящим, обременительным и привел бы к получению вышеупомянутой нежелательной модели с пилообразным изменением показателей качества конечного продукта.

Таким образом, в уровне техники не описываются способы регенерации или стабилизации активности катализатора с целью сохранения практически стабильными условий дегидрирования, в течение длительного времени и при очень высоких степенях превращения и селективности, без прерывания процесса. Эти и другие проблемы и ограничения из уровня техники преодолеваются с помощью способа регенерации и/или стабилизации катализатора и установки для этих целей согласно данному изобретению.

Сущность изобретения

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

В соответствии с этим, главной целью данного изобретения является создание способа и установки для регенерации и/или стабилизации катализатора дегидрирования.

Еще одной целью данного изобретения является создание способа и установки для регенерации in situ катализатора дегидрирования.

Еще одной особой целью данного изобретения является создание способа и установки для непрерывной или периодической регенерации катализатора дегидрирования без прерывания процесса и, таким образом, для поддержания практически стабильных условий реакции при высоких степени превращения и селективности в течение длительных промежутков времени.

Еще одной целью данного изобретения является создание усовершенствованного способа дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии катализатора, содержащего железо и соединения одного или более щелочных металлов.

Более конкретно, целью данного изобретения является создание способа и соответствующей ему установки для регенерации и/или стабилизации катализатора дегидрирования, содержащего железо и одно или несколько соединений щелочных металлов, путем практически постоянного (т.е. непрерывного или периодического) добавления соединения щелочного металла в подаваемый поток.

Другие цели данного изобретения будут частично очевидны и частично выявятся ниже. В соответствии с этим данное изобретение включает в себя способы, процессы и установку, воплощающие эти несколько стадий и взаимосвязь и порядок одной или нескольких из этих стадий по отношению одна к другой и к установке, поясненные примерами в нижеследующем подробном описании изобретения, и рамки применения которых будут указаны в формуле изобретения.

Способ регенерации и/или стабилизации катализатора дегидрирования по данному изобретению включает в себя стадии практически постоянного, либо непрерывного, либо прерывистого добавления в исходный поток реагентов соединения щелочного металла во время проведения процесса дегидрирования. Способ согласно данному изобретению также может включать стадию постепенного повышения температуры в зоне реакции. Способ согласно данному изобретению может быть использован, например, при каталитическом дегидрировании этилбензола в стирол, для достижения практически стабильных условий реакции при высоких степени превращения и селективности.

Перечень фигур, чертежей и иных материалов.

Фиг. 1 схематическое изображение одного варианта осуществления способа и установки согласно данному изобретению.

Фиг. 2 иллюстрирует предпочтительный способ и соответствующее ему устройство для добавления соединения щелочного металла согласно данному изобретению.

Фиг. 3 иллюстрирует альтернативный способ и соответствующее ему устройство для осуществления этапа добавления соединения щелочного металла согласно данному изобретению.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Способ согласно данному изобретению в широком плане включает в себя регенерацию и/или стабилизацию активности катализатора дегидрирования, используемого в каталитическом дегидрировании алкилароматического углеводорода для получения конкретного требуемого алкениларомати-ческого углеводорода. Такие катализаторы дегидрирования хорошо известны в данной области и имеются на рынке. В общем такие процессы каталитического дегидрирования осуществляются при температурах в диапазоне от примерно 400°C до примерно 700°C и предпочтительно в пределах от примерно 500°C до 700°C, путем введения в контакт предварительно разогретого подаваемого потока, содержащего смесь алкилароматического углеводорода и пара, с конкретным катализатором дегидрирования. Этот процесс может осуществляться в одноступенчатых или многоступенчатых реакторах, имеющих неподвижные слои катализатора или катализаторы в псевдоожиженном слое. Выбор исходного алкилароматического углеводорода, катализатора дегидрирования, температуры реакции и пропорции алкилароматического углеводорода к пару в подаваемом потоке будут частично влиять на получаемый алкениларомати-ческий углеводород, также как и на эффективность и селективность процесса превращения.

В частности, при применении вышеуказанного процесса этилбензол превращается в стирол при контакте с катализатором дегидрирования, содержащим железо и по крайней мере одно соединение щелочного металла. Например, превращение этилбензола в стирол можно выгодно проводить при температурах реакции, лежащих в диапазоне примерно от 500°C до 700°C, предпочтительно примерно от 550°C до 650°C, и при давлениях реакции в диапазоне примерно от 3 до 20 абс. фунтов на кв.дюйм (0,2-1,4 кг/см^2), предпочтительно от примерно 5 до примерно 9 абс.фунтов на кв.дюйм (от 0,35 до 0,63 кг/см^2). Соотношение пара к углеводороду в подаваемом потоке реагента будет находиться в диапазоне от 0,6:1 до 3:1 пара к этилбензолу по весу, предпочтительно от примерно 1,0:1 до 2,0: 1. Объемная скорость может находиться в пределах от 0,2 до 1,2 килограммов этилбензола в час на килограмм катализатора.

При начале процесса превращения этилбензола в стирол на свежем катализаторе, после запуска обычно имеет место начальный период выхода на режим, который продолжается от примерно 3 до 45 дней и который характеризуется высокой начальной активностью, за которым следует быстрое снижение активности. Например, в течение начального периода в соответствии с нормативами усредненная степень превращения этилбензола в стирол может упасть ниже 55 мол.%, а уровень селективности по стиролу может упасть ниже 93 мол.%. Затем в обычных процессах дегидрирования этилбензола в стирол

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

активность катализатора продолжает падать, хотя и более медленно, чем в начальный период. В многоступенчатом реакторе уровень превращения этилбензола в стирол на каждой ступени может падать примерно на одну треть, например, от 30-36 мол.% до 20-24 мол.%, во время начального периода в соответствии с нормативами, а затем продолжает падать с более медленно. Конец начального периода в этом процессе специалисты обычно определяют как точку, в которой кривая графика зависимости степени превращения от времени, выходит на плато. Как отмечено выше, в уровне техники подсказан ряд возможных объяснений постепенному снижению активности катализатора, но, по-видимому, нет полного объяснения этого явления с помощью одного механизма.

Каково бы ни было объяснение, продолжающее ухудшение процесса после начального периода в соответствии с нормативами приводит к ряду проблем и недостатков. Во-первых, снижается эффективность процесса превращения. Непрореагировавший этилбензол должен быть отделен от других компонентов выходящего потока для возврата в цикл. Стирол должен быть таким же образом отделен от непрореагировавшего этилбензола, также как и от других продуктов реакции. Во-вторых, вместо относительно равномерного выходного потока, имеющего относительно постоянные соотношения стирола, этилбензола и смешанных побочных продуктов, ухудшение процесса приводит к получению выходящего потока с постоянно изменяющимся составом. В-третьих, в некоторой точке уровень превращения или уровень селективности по стиролу или оба вместе падают достаточно низко, в результате чего этот процесс уже не жизнеспособен экономически. В этой точке процесс должен бы быть прекращен, а катализатор либо должен быть заменен, либо подвергнут регенерации обычными средствами.

Одна методика поддержания уровня превращения этилбензола в стирол состоит в повышении температуры реакции. Это можно осуществить, например, путем увеличения температуры потока реагента или в результате добавления тепла в камеру реактора. Температуру реакции можно повышать медленно и практически постоянно, или же ее можно повышать периодически, приращениями. Воздействие таких повышений температуры реакции состоит в повышении скорости реакции в целях снятия продолжающегося ухудшения активности катализатора. Однако существуют относительно узкие пределы в полезности этой методики повышения температуры. В частности, вышеопределенной температуры приближается механический температурный предел катализатора или оборудования. После этой точки дальнейшее повышение температуры ведет к разрушению физической структуры катализатора и к деградации целостности оборудования. Поэтому по мере приближения к вышеупомянутому пределу процесс должен будет остановлен, а катализатор либо заменен, либо должен подвергнуться регенерации обычными средствами. Хотя эта методика повышения температуры продлевает в какой-то степени срок службы катализатора и может быть использована (например, путем непрерывных или небольших, частых повышений температуры реакции) для сохранения относительно постоянного превращения этилбензола в течение ограниченного промежутка времени, сама по себе она имеет ограниченную полезность по указанным причинам.

Напротив, способ согласно данному изобретению способен восстановить и/или стабилизировать активность катализатора и таким образом продлить срок службы катализатора намного дольше того, что может быть обеспечено с помощью обычных процессов. Более конкретно, способ согласно данному изобретению способен восстановить активность катализатора дегидрирования практически до тех же самых высоких уровней превращения и селективности, какие установлены в конце начального периода со стандартными условиями. Способ согласно данному изобретению также способен стабилизировать активность катализатора на тех же самых высоких уровнях превращения и селективности в течение длительных промежутков времени, превышающих время, обеспечиваемое обычными процессами. Способ согласно данному изобретению также может быть использован совместно с вышеуказанной методикой повышения температуры для достижения дополнительных выгод от дальнейшего увеличения срока службы катализатора или от увеличения превращения этилбензола. Способ согласно данному изобретению в широком плане включает в себя этапы непрерывного или прерывистого добавления в подаваемый поток реагента алкилароматического углеводорода эффективного количества соединения щелочного металла, достаточного для регенерации, стабилизации или усиления активности катализатора дегидрирования и, таким образом, для восстановления и сохранения высоких уровней превращения и селективности. Выражение "сохранить", как оно использовано в данном случае, должно истолковываться так, чтобы означать "сохранять в состоянии восстановления, эффективности или действенности; защищать от выхода из строя в течение продолжительного периода времени, например, в течение многих месяцев или лет". Этот способ имеет особую полезность в связи с регенерацией и/или стабилизацией катализатора дегидрирования, содержащего железо и по крайней мере одно соединение щелочных металлов. Такие катализаторы дегидрирования хорошо известны в данной области техники, и некоторые из тех, которые имеются на рынке, включают в себя: марки S6-20, S6-21 и S6-30 от фирмы БАСФ; марки C-105, C-015, C-025 и C-035 от фирмы Критерион Каталист Компани; и марки G-64 и G-84 (включая катализатор G-84C, примененный в нижеследующих Примерах 1-4) от фирмы Юнайтед Каталистс. Эти катализаторы типично содержат 40-80% Fe_2O_3, 5-30% K_2O, и другие активаторы. Все они и подобные катализаторы рассматриваются как находящиеся в рамках данного изобретения.

Способ согласно данному изобретению

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

может быть использован при каталитическом дегидрировании фактически любого алкилароматического углеводорода в соответствующий алкениларомати-ческий углеводород. Соответствующее сочетание алкилароматического углеводорода, катализатора и условий реакции для получения конкретного требуемого алкениларомати-ческого углеводорода в общем хорошо известно в данной области техники и, в любом случае, должно было бы стать предметом выбора и рутинного эксперимента. Способ согласно данному изобретению имеет особую полезность в связи с регенерацией и/или стабилизацией катализатора дегидрирования в процессе превращения этилбензола в стирол.

Фиг. 1 представляет собой блок-схему, которая схематично иллюстрирует один вариант осуществления способа согласно данному изобретению, при котором соединение щелочного металла добавляют во вводимый поток сырья, также как и в частично превращенный поток реагента, проходящий между стадиями многостадийного реактора. Хотя для целей обсуждения Фиг. 1 выражения "подаваемый поток сырья" и "частично превращенный поток реагентов" используются, чтобы помочь идентифицировать конкретные стадии процесса превращения, повсюду в данном описании эти термины рассматриваются как общие и взаимозаменяемые. На Фиг. 1 поступающий поток сырья 1 может представлять собой подачу алкилароматического углеводорода, например, этилбензола, а вводимый поток 2 может быть паром. Как показано на Фиг. 1, эффективное количество соединения щелочного металла добавляется постоянно, то есть либо непрерывно, либо прерывистым образом, в подаваемый поток 2 через средство 46 подачи щелочного металла. В качестве альтернативы, соединение щелочного металла может вводиться в поток сырья 1. Подаваемые потоки 1 и 2, включая любое соединение щелочного металла, соединяются в поток реагента 3 и направляются ко входу на первую ступень реактора 50, которая загружена подходящим катализатором дегидрирования. В качестве альтернативы, соединение щелочного металла может добавляться после того, как вводимые потоки 1 и 2 будут объединены в поток реагента 3 до первой ступени 50 реактора. Частичное превращение алкилароматического углеводорода, например, этилбензола в стирол, происходит на ступени 50 реактора.

Частично превращенный поток реагента или выходящий поток 4, выводимый из ступени 50 реактора, затем пропускают через подогреватель 52 для восстановления потерь тепла на ступени 50 реактора и для восстановления оптимальной температуры реакции. Дополнительное соединение щелочного металла из средства 66 подачи щелочного металла подают постоянно, то есть либо непрерывно, либо прерывистым образом, в частично превращенный поток реагента 5, выходящий из подогревателя 52, до того, как поток реагента 5 будет направлен ко входу второй ступени реактора 54. В качестве альтернативы, дополнительное соединение щелочного металла может добавляться в частично превращенный поток реагента 4, выходящий из ступени 50 реактора, до того, как он войдет в подогреватель 52. Ступень 54 реактора также загружена подходящим катализатором дегидрирования. Дальнейшее превращение алкилароматического углеводорода происходит в ступени 54 реактора. Специалистам в данной области техники будет очевидным, что дополнительные ступени реактора ниже по потоку, такие как третья или четвертая ступень, каждая из которых загружена при этом подходящим катализатором, могут быть использованы для получения еще большего превращения алкилароматического углеводорода. Добавление соединения щелочного металла в поток реагента в соответствии со способом данного изобретения целесообразно использовать между несколькими или всеми ступенями реактора в многоступенчатом реакторе.

Как показано на Фиг. 1, установка согласно данному изобретению в целесообразном случае может включать средства контроля для мониторинга химического состава выходящих потоков, идущих с выходов любой или нескольких ступеней реактора, такие как средства контроля 42 и 62, связанные соответственно с потоками реагента 4 и 6. Средства контроля в целесообразном случае также могут быть подсоединены к средствам приведения в действие, таким как электрические проводники 44 и 64, соответственно, для сигнализации и приведения в действие средств подачи соединения щелочного металла, таких как насос или средства введения под давлением 46 и 66, соответственно, расположенных выше по потоку по отношению к рассматриваемой ступени реактора, в частности ступеням 50 и 54, соответственно.

Средства контроля могут быть приспособлены с помощью обычной технологии для посылки сигнала на средства подачи соединения щелочного металла в любом случае, когда выходящий поток от рассматриваемой ступени реактора опускается ниже заранее заданного уровня превращения или селективности, что указывает на деградацию активности катализатора на этой ступени реактора. После приведения в действие с помощью сигнала от задействованных средств контроля средства подачи соединения щелочного металла начинают подавать соединение щелочного металла с заранее заданным расходом в соответствующий поток сырья или поток реагента. Например, по сигналу от средств контроля 42 о том, что превращение или селективность на первой ступени реактора 50 упали ниже определенного уровня, насосные средства 46 должны будут начать подачу соединения щелочного металла в поток сырья 2. Аппарат может быть разработан на приведение в действие для продолжения подачи соединения щелочного металла в течение заранее заданного периода времени или до тех пор, пока другой сигнал от задействованных средств контроля не сообщит, что активность катализатора в рассматриваемой ступени катализатора была восстановлена до желаемого уровня активности.

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

В качестве альтернативы автоматизированной системе прерывистого добавления, описанной выше, также в рамках данного изобретения будет находиться постоянное добавление заранее заданных количеств соединения щелочного металла в соответствующие потоки сырья или реагента, или, в качестве альтернативы, добавление соединения щелочного металла в заранее заданных количествах и с заранее установленными интервалами. Это можно сочетать с непрерывным или прерывистым контролем за одним или несколькими потоками на выходе со ступеней реактора. По появлении признаков деградации катализатора на любой ступени реактора, могут быть вручную приведены в действие средства увеличения добавления соединения щелочного металла в поток сырья или в поток реагента, выше по потоку относительно рассматриваемой ступени реактора. Увеличенный расход добавляемого соединения щелочного металла может быть включен на ограниченный период времени до восстановления желаемого уровня активности катализатора или также может поддерживаться новый, увеличенный расход.

На Фиг. 2 схематически иллюстрируется несколько более подробно один предпочтительный способ и соответствующую ему установку для добавления соединения щелочного металла в поток сырья или в поток реагента в соответствии с данным изобретением. Трубопровод 10 на Фиг.2 заключает в себе и направляет поток 12 в направлении ступени реактора, содержащей катализатор дегидрирования, что иллюстрируется стрелками. Поток 12 может представлять собой, например, потоки сырья 1 или 2, поток объединенного реагента 3 или частично превращенные потоки реагента 4 и 5, как показано на Фиг. 1. Соединение щелочного металла добавляют постоянно, то есть либо непрерывно, либо прерывисто, в поток 12 в виде водного раствора 22, вводимого через средство впрыска 24 на выходном конце инжекционной трубки 20, встроенной через отверстие в стенке трубопровода 10. Поток 14, находящийся ниже по потоку относительно выпускного конца инжекционной трубки 20, представляет собой поток сырья или поток реагента, который был смешан с соединением щелочного металла в соответствии с данным изобретением.

На Фиг.3 схематически иллюстрируется альтернативный способ и соответствующую ему установку для добавления соединения щелочного металла в поток сырья или в поток реагента согласно данному изобретению. Трубопровод 10 на Фиг. 3 заключает в себе и направляет поток 12 в направлении к ступени реактора, содержащей катализатор дегидрирования, как изображено стрелками 12 и 14. Поток 12 может представлять собой, например, потоки сырья 1 или 2, объединенный поток реагента 3 или частично превращенные потоки реагента 4 и 5, как показано на Фиг. 1. Трубопровод 10 дополнительно имеет смежный сосуд 30, открыто сообщающийся по пару с каналом протекания потока 12 и способный содержать твердое или жидкое вещество. Соединение щелочного металла в твердом или жидком состоянии подается, когда требуется, во внутреннюю часть 34 сосуда 30, через подающее средство 32, с тем, чтобы постепенно испаряться и диффундировать в проходящем потоке, как показано стрелками внутри сосуда 30. Поток 14, находящийся ниже по потоку относительно сосуда 30, представляет собой поток сырья или поток реагента, который ранее был смешан с соединением щелочного металла согласно данному изобретению.

Соединения щелочного металла, которые пригодны для осуществления способа согласно данному изобретению, включают все негалогенные источники ионов щелочных металлов. В случае использования в данном изобретении, термин "щелочной металл" понимается как включающий, но не ограниченный этим, калий, натрий, литий и другие менее распространенные металлы из группы IA Периодической таблицы элементов, такие как рубидий и цезий. Однако соображения стоимости обычно будут диктовать выбор калиевого или натриевого соединения. Для некоторых случаев применения также могут быть полезны металлы группы IIA Периодической таблицы (например, магний, кальций и тому подобное). Выбор соответствующего соединения щелочного металла рассматривается как предмет рутинного эксперимента. В связи с дегидрогенизацией этилбензола в стирол предпочтительными соединениями щелочных металлов являются калийные соединения, более конкретно одно или несколько, выбранных из группы, состоящей из окиси калия, гидроокиси калия и карбоната калия. Также в рамках данного изобретения является использование смесей из двух или нескольких соединений щелочного металла. Из-за того, что ионы галогенов, такие как хлорид, как обычно было обнаружено, отравляют катализатор дегидрирования, обычно надо избегать такие соединения щелочных металлов, как хлористый калий.

Количество соединения щелочного металла, которое должно добавляться в поток сырья или в поток реагента согласно данному изобретению, может меняться в зависимости от катализатора, алкил-ароматического углеводорода, условий реакции и самого соединения щелочного металла. Эффективное количество или эффективный расход при добавлении соединения щелочного металла в поток реагента, достаточное для поддержания высоких уровней превращения и селективности, могут быть определены рутинным экспериментом с целью оптимизации характеристик системы. В общем, было обнаружено, что эффективное количество соединения щелочного металла составляет от примерно 0,01 до примерно 100 вес. частей соединения щелочного металла на миллион частей потока реагента, предпочтительно от примерно 0,10 до примерно 10 весовых частей, в среднем в течение характерного промежутка времени. Характерный промежуток времени, как он здесь используется, означает такой промежуток времени, в течение которого сохраняются высокие уровни превращения и селективности без дальнейшего добавления соединения щелочного металла. Также в рамках настоящего изобретения находится изменение количества соединения щелочного металла в потоке реагента в течение времени

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

для восстановления или поддержания оптимальной характеристики системы.

Соединение щелочного металла может добавляться в поток реагента либо непрерывно, либо прерывисто и, в случае прерывистой подачи, с регулярными или нерегулярными интервалами. В зависимости от того, добавляется соединение щелочного металла непрерывно или прерывисто, добавляемые количества, и, в случае добавлений прерывистым образом, выбранные интервалы, должны быть такими, чтобы обеспечить добавление эффективного количества, достаточного для восстановления или поддержания требуемых высоких уровней превращения и селективности. В общем такие количества будут включать от примерно 0,01 до примерно 100 весовых частей соединения щелочного металла на миллион частей потока реагента в среднем в течение характерного промежутка времени.

Добавление соединения щелочного металла к потоку реагента может выполняться несколькими путями. Один такой способ добавления состоит в добавлении соединения щелочного металла в сухой, твердой, порошковой форме в поток реагента. В качестве альтернативы, твердый кусок соединения щелочного металла или сосуд, содержащий это соединение в твердом, жидком виде или в форме раствора, может помещаться на пути следования нагретого потока реагента, и он может постепенно испаряться в проходящий поток, как изображено на Фиг.3. Другой и особо предпочтительный способ добавления состоит в добавлении соединения щелочного металла в форме водного раствора в поток реагента, например, как описано выше по отношению к Фиг.2. Из-за легкости осуществления и возможности автоматизировать этот процесс, как описано в связи с Фиг. 1, добавление соединения щелочного металла в форме водного раствора, по-видимому, должно являться в обычном случае предпочтительным коммерческим применением данного изобретения. Еще один способ добавления состоит во впрыскивании соединения щелочного металла в жидком виде в поток реагента. Еще один способ добавления состоит в предварительном испарении соединения щелочного металла и во впрыскивании пара в поток реагента.

Способ согласно данному изобретению станет более понятен при ознакомлении с нижеследующими примерами и данными испытаний, которые носят только иллюстративный характер и не ограничивают рамки или практику данного изобретения.

Пример 1

Пар и этилбензол в молярном соотношении 12 к 1 и с расходом 825 грамм/час вводили в реактор, выполненный из однодюймовой трубы из нержавеющей стали типа 40, и нагревали в 8-зонной электропечи. В реактор в четыре секции загружали всего 390 граммов катализатора, обозначенного G-84C и изготовляемого фирмой Юнайтед Каталистс. Реактор загружали инертными шариками из глинозема на верху первой зоны катализатора, между зонами катализатора и под четвертой зоной. Реакционная смесь поступала в реактор при температуре 250°C и ее предварительно нагревали до 598°C, когда она входила в первую секцию катализатора. Среднюю температуру всех четырех каталитических секций поддерживали с точностью 1°C из 594 °C. На выходе реактора поддерживали атмосферное давление. Дезактивацию катализатора отмечали в пределах между 854 и 1298 часами времени пропускания потока, как показано в табл 1. Селективность по стиролу несколько возрастала в течение этого периода из-за уменьшения превращения этилбензола. На 1310 часов испытываемая установка была остановлена, и контейнер из нержавеющей стали, в который загружали 5,4 грамма KOH марки ACS, помещали поверх глинозема. После повторного запуска реактора небольшое количество KOH постоянно испарялось и вводилось в контакт с катализатором через подаваемый в реактор поток. Температура в этом контейнере контролировалась, в результате чего давление паров KOH было эквивалентно примерно 5 частям на миллион (по весу) от общей подачи. Как было обнаружено, активность и селективность катализатора постоянно улучшались между 1310 и 1500 часами. Затем активность катализатора оставалась стабильной примерно на 2,3 процентов выше по превращению и примерно на 0,3 процента выше по селективности по стиролу, чем до добавления KOH. На 1642 часа превращение этилбензола с добавлением KOH было на 4,4 процента выше, чем то, что было бы на то же время работы в потоке, если бы катализатор дезактивировался с такой же скоростью, что и до добавления KOH. Селективность по стиролу с добавлением KOH была на 4,0 процента выше, чем селективность без KOH, по сравнению с данными при сравнительном превращении этилбензола (например, данными на 854 час).

Пример 2

Во второй реактор, выполненный и загруженный подобно описанному в примере 1, загружали 32,5 граммов катализатора G-84C в верхнюю зону. Реактор работал при средней температуре в пределах от 594 до 612°C, соотношении пара к этилбензолу в пределах от 9 до 12 и при давлении на выходе в 14,7 абс. фунтов на кв. дюйм (1,1 кг/см$_2$) между 0 и 3341 часами. Расход подачи этилбензола в течение всего времени работы был таким же, что и в примере 1. Дезактивацию катализатора в верхней зоне отмечали между 1722 и 1888 часами, как показано в табл. 2, в то время как в этой зоне поддерживали точность в 1°C при 597 °C. Соотношение пара к этилбензолу составляло 12 молярных. На 3341 часе установку останавливали, и выше по потоку по отношению ко входу реактора устанавливали перегреватель, который позволял загружать внутрь него KOH в дальнейшем без прерывания реакции. После повторного запуска установки катализатор в верхней зоне продолжал дезактивироваться при поддержании в нем точности в 1°C при 622°C.

Соотношение пара к этилбензолу составляло 9, а давление на выходе реактора было 14,7 абс. фунтов на кв.дюйм (1,1 кг/см ^{2}). При 3481 часе в перегреватель загружали 7,0 граммов KOH марки ACS без

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

прерывания реакции. Температуру перегревателя регулировали так, чтобы позволить небольшим количествам KOH непрерывно испаряться и вводиться в контакт с катализатором через реакционную смесь. Давление паров KOH при такой температуре было эквивалентно примерно 9 частям на миллион (по весу) от всей загрузки. Превращение этилбензола в верхней зоне быстро улучшалось от 5,1% до 12,3% за 103 часа при поддержании в этой зоне точности в 1°C при 622°C, а затем постепенно вырастало до 12,9% за 176 часов и оставалось постоянным при таком высоком уровне в течение 630 часов. Этот пример иллюстрирует, что катализатор, который непосредственно находится в контакте с потоком сырья, в наибольшей степени подвержен дезактивации, а также получал наибольшую выгоду от способа согласно данному изобретению.

Пример 3

Реактор, описанный в примере 2, работал до истощения KOH в перегревателе. Затем давление на выходе и соотношение пара к этилбензолу регулировали до 6 абс.фунтов на кв.дюйм (0,42 кг/см^2) и молярных 8:1, соответственно. Температуру в верхней зоне поддерживали с точностью 1°C при 622°C. Старение верхней зоны катализатора отмечали в пределах от 4731 до 5022 часов, в то время как селективность по стиролу постепенно ухудшалась. На 5022 часа в перегреватель загружали дополнительно 1,90 граммов KOH, и температуру перегревателя регулировали так, чтобы создать давление паров KOH, эквивалентное примерно 2 ч/млн (вес) от всего сырья. Превращение в верхней зоне доходило от 9,2% до 11,4% за 24 часа, а затем стабилизировалось примерно на 11,0% в течение длительного периода времени, в то время как селективность по стиролу в верхней зоне улучшалась с 94,8 до 96,8%, как показано в табл. 3.

Пример 4

В примере 3 среднюю температуру всех четырех зон катализатора поддерживали с точностью 1°C при 613°C. Давление на выходе реактора составляло 6 абс. фунтов на кв.дюйм (0,42 кг/см^2), а соотношение пара и катализатора составляло 8:1 молярных. Общее превращение снижалось с 70,4% до 69,3% между 4728 и 5019 час перед загрузкой второй порции KOH. Общая селективность по стиролу была стабильной на 96,9%. После того, как KOH был загружен в перегреватель на 5022 часе, общее превращение стабильно возрастало от 69,3 до 70,4% за два дня и оставалось в последующем выше этого высокого уровня. Селективность по стиролу оставалась стабильной на 96,9% в этот период, т.е. та же самая селективность отмечалась при более высокой степени превращения, как показано в табл. 4.

Вышеприведенные примеры иллюстрируют, что способ согласно данному изобретению эффективен в восстановлении активности частично дезактивированного катализатора и в стабилизации превращения этилбензола в стирол в высокой степени, при одновременном сохранении или улучшении селективности по стиролу.

Так как некоторые изменения могут быть внесены в вышеописанные установки и способы без выхода за рамки рассматриваемого здесь изобретения, понимается, что весь материал, содержащийся в вышеприведенном описании, должен рассматриваться как иллюстративный и не носящий ограничительного характера.

Формула изобретения:

1. Способ дегидрирования алкилароматического углеводорода в алкенилароматический углеводород в присутствии водяного пара и железоокисного катализатора, активированного щелочным металлом, при повышенной температуре в реакторе, отличающийся тем, что после завершения начального периода использования катализатора длительностью 3 - 45 дней образуют смешанный поток реагентов, состоящий из алкилоароматического углеводорода, пара и соединения щелочного металла, и непрерывно добавляют образованный поток в реактор, при этом соединение щелочного металла используют в количестве, эквивалентном от 0,01 до 100 частей на миллион по весу соединения щелочного металла по отношению к суммарному весу алкалароматического углеводорода и пара и достаточном для поддержания в основном постоянной степени превращения алкилароматического углеводорода и селективности получения алкенилароматического углеводорода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что соединение натрия или калия выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия, оксида натрия, оксида калия, карбоната натрия, карбоната калия и их смесей.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой гидроксид калия.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в сухом, твердом, порошкообразном виде.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла в твердом или жидком состоянии вводят в поток исходного реагента, поступающего в реактор.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде водного раствора.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде пара.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде жидкости.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что контакт между указанным смешанным потоком и катализатором дегидрирования осуществляют при практически постоянной температуре реакции.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию периодического повышения температуры реакции.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор состоит в основном из 40 - 80%

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

Fe_2O_3 и 5 - 30% K_2O.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что соединение натрия или калия выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия, оксида натрия, оксида калия, карбоната натрия, карбоната калия и их смесей.

17. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой гидроксид калия.

18. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в сухом, твердом виде.

19. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла в твердом или жидком состоянии вводят в поток исходного реагента, поступающего в реактор.

20. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в форме водного раствора.

21. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде пара.

22. Способ по п.13, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде жидкости.

23. Способ по п.13, отличающийся тем, что контакт между смешанным потоком и катализатором дегидрирования проводят при практически постоянной температуре реакции.

24. Способ по п.13, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию периодического повышения реакционной температуры.

25. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в первый поток исходного реагента, состоящий практически из пара, для получения второго исходного потока из пара и соединения щелочного металла, а второй исходный поток объединяют с третьим исходным потоком, состоящим в основном из алкилароматического углеводорода, для получения смешанного потока реагентов.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенил - ароматический углеводород представляет собой стирол.

27. Способ по п.25, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

28. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют к первому исходному потоку, состоящему в основном из алкилароматического углеводорода, для получения второго исходного потока из алкилароматического углеводорода и соединения щелочного металла, а второй исходный поток объединяют с третьим исходным потоком, состоящим в основном из пара, для получения смешанного потока реагентов.

29. Способ по п.28, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

30. Способ по п.28, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

31. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в исходный поток, состоящий в основном из алкилароматического углеводорода и пара, для получения смешанного потока реагентов.

32. Способ по п.31, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

33. Способ по п.31, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

34. Способ по п.1, отличающийся тем, что смешанный поток реагентов образуют в многоступенчатом реакторе, при этом соединение щелочного металла вводят в межступенчатый поток реактора, состоящий из алкилароматического углеводорода, пара и продуктов дегидрирования.

35. Способ по п.34, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

36. Способ по п.34, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

37. Способ регенерации и стабилизации активности железоокисного катализатора активированного щелочным металлом и используемого в процессе дегидрирования в реакторе алкилароматического углеводорода в алкенилароматический углеводород при повышенной температуре, отличающийся тем, что после завершения начального периода использования катализатора длительностью 3 - 45 дней образуют смешанный поток реагентов посредством добавления соединения щелочного металла в исходный поток, содержащий алкилароматический углеводород в количестве, достаточном для сохранения в основном постоянных степени превращения и селективности катализатора, затем смешанный поток направляют в реактор дегидрирования.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что катализатор состоит в основном из 40 - 80% Fe_2O_3 и 5 - 30% K_2O.

39. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют непрерывно в исходный поток.

40. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в поток сырья периодически.

41. Способ по п.37, отличающийся тем, что количество соединения щелочного металла эквивалентно непрерывному добавлению от 0,01 до 100 ч. на миллион по весу соединения щелочного металла по отношению к весу суммарного смешанного потока реагентов.

42. Способ по п.37, отличающийся тем, что алкилароматический углеводород представляет собой этилбензол, а алкенилароматический углеводород представляет собой стирол.

43. Способ по п.37, отличающийся тем, что количество соединения щелочного металла достаточно для сохранения степени

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

превращения и селективности практически на том же уровне, который установился в конце начального периода кондиционирования катализатора.

44. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой соединение калия или натрия.

45. Способ по п.44, отличающийся тем, что соединение натрия или калия выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия, оксида натрия, оксида калия, карбоната натрия, карбоната калия и их смесей.

46. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла представляет собой гидроксид калия.

47. Способ по п.27, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в сухом, твердом виде.

48. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла в твердом или жидком состоянии вводят в поток исходного реагента.

49. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде водного раствора.

50. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде пара.

51. Способ по п.37, отличающийся тем, что соединение щелочного металла добавляют в виде жидкости.

52. Способ по п.37, отличающийся тем, что каталитическое дегидрирование проводят при практически постоянной температуре реакции.

53. Способ по п.37, отличающийся тем, что дополнительно включают стадию периодического повышения температуры реакции.

54. Установка дегидрирования алкилароматического углеводорода в алкениларомати-ческий углеводород, содержащая по крайней мере одну реакционную камеру, загруженную железоокисным катализатором, активированным щелочным металлом, средство ввода исходного потока в реакционную камеру посредством трубопровода для подачи смешанного потока реагентов и средство вывода потока из реакционной камеры, отличающаяся тем, что она снабжена средством подачи соединения щелочного металла в смешанный поток для поддержания в основном постоянной степени превращения алкилароматического углеводорода и селективности получения алкениларомати-ческого углеводорода.

55. Установка по п.54, отличающаяся тем, что она снабжена размещенным на средстве вывода потока из реакционной камеры средством контроля химического состава выходящего потока.

56. Установка по п.55, отличающаяся тем, что она снабжена исполнительным механизмом, подсоединенным к средству контроля и средству подачи соединения щелочного металла.

57. Установка по п.54, отличающаяся тем, что средство подачи соединения щелочного металла выполнено с возможностью приведения в действие вручную.

58. Установка по п.54, отличающаяся тем, что средство подачи соединения щелочного металла выполнено с возможностью приведения в действие автоматически.

59. Установка по п.54, отличающаяся тем, что железоокисный катализатор, активированный щелочным металлом, содержит в основном следующие компоненты:

Fe_2O_3 - 40 - 80%

K_2O - 5 - 30%

60. Установка по п.55, отличающаяся тем, что она выполнена в виде ряда расположенных последовательно реакционных камер, каждая из которых связана с соответствующим средством контроля.

61. Установка по п.60, отличающаяся тем, что каждая реакционная камера снабжена соответствующим средством подачи соединения щелочного металла и исполнительным механизмом, соединенными между собой, и соответствующим средством контроля для приведения в действие средств подачи щелочного металла по получению сигнала о снижении степени превращения или селективности на заданную величину.

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

ТАБЛИЦА 1

Время в протоке (час)	854	874	1283	1298	1476	1506	1535	1563	1620	1642
KOH (ч/млн)	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5
Общее превращение (мол. %)	61,7	61,7	59,3	59,2	60,9	61,5	61,4	61,5	61,5	61,6
Общая селективность (мол. %)	96,6	96,7	96,9	96,7	96,9	97,0	97,0	97,0	97,1	97,1

ТАБЛИЦА 2

Время протока (час)	1722	1800	1888	3347	3418	3473	3504	3584	3760	4132	4390
KOH (ч/млн)	0	0	0	0	0	0	9	9	9	9	9
Перерабат. в верхней зоне (мол.%)	9,4	8,9	8,3	6,0	5,6	5,1	6,9	12,3	12,9	12,8	12,9

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1

ТАБЛИЦА 3

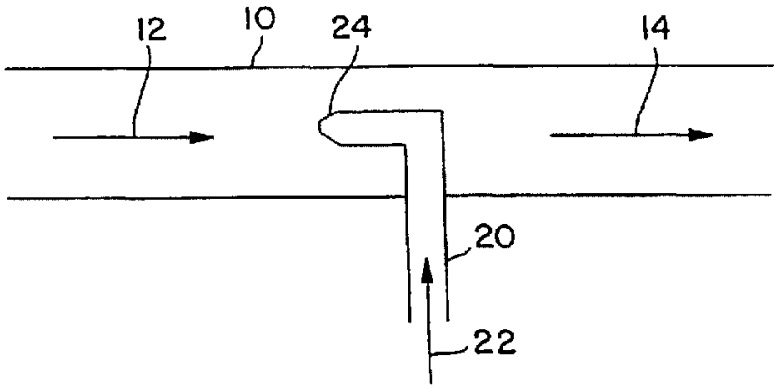
Время протока (час)	4731	4925	5022	5026	5034	5046	5062	5114	5159	5204
KOH (ч/млн)	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2
Переработка в верхн. зоне (мол.%)	11,0	9,6	9,2	10,1	11,1	11,4	11,0	11,1	11,1	11,0
Селективн. верхн. зоны (мол.%)	95,0	94,8	94,8	94,5	95,1	96,4	96,7	96,9	96,8	96,7

ТАБЛИЦА 4

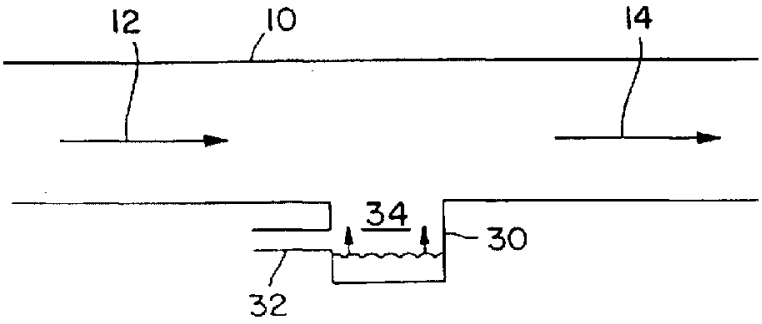
Время протока (часов)	4728	4860	4932	5019	5031	5047	5071	5121	5168	5211
KOH (ч/млн)	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
Общее превращение (мол. %)	70,4	70,1	69,7	69,3	69,8	70,2	70,4	70,4	70,5	70,5
Обшая селективность (мол.%)	96,9	96,9	96,9	96,9	96,8	96,9	96,9	96,9	96,9	97,0

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1



Фиг.2



Фиг.3

RU 2139846 C1

RU 2139846 C1