

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034710**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.10

(21) Номер заявки
201791715

(22) Дата подачи заявки
2016.01.28

(51) Int. Cl. **C07C 7/04** (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)

(54) ПРОИЗВОДСТВО ОЛЕФИНОВ C5 ИЗ ПОТОКА УГЛЕВОДОРОДОВ C5 УСТАНОВКИ ПАРОВОГО КРЕКИНГА

(31) 62/109,263; 62/109,272; 62/109,279;
62/109,289

(32) 2015.01.29

(33) US

(43) 2018.01.31

(86) PCT/US2016/015372

(87) WO 2016/123346 2016.08.04

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Сюй Юнцян, Лезос Питер, Гротен
Уиллиброрд А., Лемуан Ромен (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A1-20140018584
US-A1-20030100809
WO-A2-2010107675
US-A1-20060173224

(57) Производство олефинов C5 из потока углеводородов C5 установки парового крекинга может включать в себя реакцию потока смешанных углеводородов, содержащего циклопентадиен, олефины C5 и углеводороды C6+, в реакторе димеризации, где циклопентадиен димеризуется до дициклопентадиена. Выходной поток реактора димеризации может быть разделен на фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую олефины C5 и диены C5. Вторая фракция, поток насыщенного углеводородного разбавителя и водород могут подаваться в реакторную систему каталитической дистилляции для одновременного отделения линейных олефинов C5 от насыщенного углеводородного разбавителя, циклических олефинов C5 и диенов C5, содержащихся во второй фракции, и селективного гидрирования диенов C5. На выходе из реакторной системы каталитической дистилляции получают погон из верхней части колонны (дистиллят), включающий в себя линейные олефины C5, и кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C5. Также описываются другие аспекты систем и процессов получения олефинов C5, включая конфигурации катализатора и схемы управления.

034710 B1

034710 B1

Уровень техники

Потоки сырья для коммерческого производства олефинов содержат различные соединения в качестве примесей. Ацетиленовые и диеновые примеси должны быть удалены из этих потоков для получения олефиновых продуктов приемлемого качества. Для того, чтобы произвести олефины, такие как этилен, пропилен, бутен, пентен и т.п., ацетиленовые примеси, такие как ацетилен, метилацетилен, винилацетилен, этилацетилен, 2-метил-1-бутен-3-ин и т.п., а также диеновые соединения, такие как бутадиен, пропadiен и т.п., в различных потоках смешанного сырья углеводородов C₂-C₅ должны быть удалены с минимальной потерей полезных материалов, таких как этилен, пропилен, бутен, пентен и т.п., в потоках питания. Предпочтительной методикой для очистки в коммерческой практике является селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых соединений на гидрирующих катализаторах.

Потоки сырья, содержащего олефины C₅, могут включать в себя различные диены и ацетилены, которые зачастую должны удаляться перед использованием содержащего олефины C₅ потока в последующих обрабатывающих блоках, таких как блок реакции обмена. В дополнение к необходимости удалять диены и ацетилены, которые образуют кокс и сокращают срок службы катализатора реакции обмена, циклопентен также должен удаляться из потока C₅ до очень низкого количества, такого как менее 0,5, 1,5 или 2,5 мас.%, поскольку циклопентен может подвергнуться нежелательной обменной реакции полимеризации с размыканием кольца в последующем блоке реакции обмена.

Для обеспечения олефинов C₅ может использоваться различное сырье, включая фракции C₅ из установок крекинга, таких как установка каталитического крекинга в псевдооживленном слое (FCC) или установка парового крекинга. Смешанные углеводороды C₅ из таких установок крекинга обычно обрабатываются для того, чтобы получить питание для блока реакции обмена, содержащее только желаемые углеводороды C₅ с минимальными примесями. Например, углеводороды C₅ из блока каталитического крекинга могут подаваться в блок селективного гидрирования и фракционироваться для отделения углеводородов C₆+ и циклических олефинов C₅ от линейных и изоолефинов C₅, которые могут затем использоваться в процессе реакции обмена.

Однако такая простая система может быть неподходящей для продуктов C₅ установки парового крекинга. Процессы парового крекинга производят потоки углеводородов C₅, имеющие очень высокую концентрацию циклопентадиена и дициклопентадиена в дополнение к линейным диенам, изоолефинам и ацетиленам C₅ по сравнению с продуктами C₅ установки каталитического крекинга. Более высокое содержание диенов, например, если проводить обработку аналогично продуктам C₅ установки каталитического крекинга, может привести к высоким скоростям засорения катализатора и к потенциальному выходу реакций из-под контроля. Кроме того, соединения серы, присутствующие в потоке C₅, потенциально могут ингибировать/ухудшать эффективность катализатора.

Патент US 3492220 (Lempert et. al., 1970) раскрывает способ гидрообработки пиробензина с полным интервалом температур кипения, содержащего стирол и C₅ и более легкие углеводороды, с помощью сульфидированного никелевого катализатора при условиях, которые позволяют получить либо стабильный бензин в одной зоне, либо, по существу, бессерный продукт без олефинов в двух или более реакционных зонах. Однако этот раскрытый процесс не является селективным по отношению к олефинам.

Патент US 3691066 (Carruthers et. al., 1972) раскрывает никелевый катализатор на носителе для селективного гидрирования ненасыщенных бензинов, например бензина из установки парового крекинга. Содержание диенов уменьшается с 4-55 мас.% до менее чем 0,5 мас.%. Полное содержание серы в исходном сырье составляет 0,1-1,5 мас.%, из которых 0,003-1,0 мас.% может составлять тиофеновая сера. Было отмечено, что возможен срок непрерывной работы более чем 500 ч, в частности более чем 1000 ч. Было заявлено, что свежий элементарный никелевый катализатор не является селективным при гидрировании и будет гидрировать моно- и диолефины, а также ароматические соединения, а также был отмечен тот факт, что моноолефины и ароматические соединения остаются негидрированными в существующем процессе благодаря частичному сульфидированию никелевого катализатора тиофеновой серой, обычно присутствующей в исходном сырье.

Патент US 4059504 (Baueg, 1977) раскрывает процесс, в котором пиробензин стабилизируется путем гидрообработки в присутствии катализатора из сульфида вольфрама-кобальта на носителе из глинозема с высокой площадью поверхности. В этом патенте было заявлено, что благородные катализаторы, из которых наиболее широко используемыми являются Ni, W-Ni, Ni-Mo и Co-Mo, на носителе из глинозема с высокой площадью поверхности требуют либо предварительной сульфидации, либо работы с потоками с высоким содержанием серы. Также было отмечено, что катализаторы из благородного металла, использовавшиеся в предшествующем уровне техники, имеют тот недостаток, что они имеют тенденцию к образованию полимеров во время гидрообработки. В этом патенте активной формой катализатора является сульфидная форма, и катализатор предпочтительно предварительно сульфидируется, хотя при использовании высокосернистого питания активная сульфидная форма производится в процессе эксплуатации, вследствие чего в некоторых случаях предварительное сульфидирование не требуется.

Патент EP 0011906 (Christy et. al., 1983) раскрывает способ селективного гидрирования диенов в пиробензине, который включает в себя каталитическую гидрогенизацию пиробензина по меньшей мере в трех последовательных реакторах. По меньшей мере в двух из этих последовательных реакторов процесс

включает в себя рециркуляцию части углеводородной смеси, выходящей из реактора, в этот реактор. Катализатор, используемый для каталитической гидрогенизации, содержит частично сульфидированный никель на носителе из глинозема. Массовое соотношение углеводородной смеси, рециркулирующей в первый реактор, и подаваемого в него пиробензина составляет от 5 до 15, а для второго реактора аналогичное соотношение составляет от 2 до 4. Приведенные примеры показывают, что извлечение ненасыщенных углеводородов (диенов и олефинов) для первого случая составляет 91,27%, а для второго случая - 87,79%, причем в потоке продукта остается 5000 ч./млн диенов.

Патент US 6686309 (Didillon et. al, 2004) (далее сокращенно упоминаемый как '309) раскрывает катализатор на основе палладия по меньшей мере с одним металлом, выбираемым из молибдена и вольфрама в форме по меньшей мере одного оксида для селективного гидрирования ненасыщенных диолефиновых соединений в бензинах без гидрирования ароматических и моноолефиновых соединений. В уровне техники патента '309 было подтверждено, что два главных типа катализатора обычно используются для гидрирования диолефинов и стирольных соединений: катализаторы, использующие благородные металлы группы VIII, такие как палладий, и катализаторы, использующие неблагородные металлы группы VIII, такие как никель. Было заявлено, что второй тип катализатора обычно имеет более низкую активность и нежелательные свойства олигомеризации, что требует частой регенерации и использования дистилляционной колонны после гидрирования для удаления тяжелых соединений. Кроме того, такие катализаторы были отмечены как полезные только для обработки исходного сырья, содержащего большие количества меркаптанов, что имеет место в бензинах, получаемых путем каталитического крекинга.

Патент CN 101254465 A (Sinorec) раскрывает катализатор селективного гидрирования для крекинга потоков углеводородов C₅, который содержит следующие компоненты: Ni 10-35 мас.%, La 0,5-3 мас.%, Ag 0,3-3 мас.% и носитель из оксида алюминия 59-89,2 мас.%, а также может содержать другие металлы. Заявляется, что металлический La и драгоценный металлический Ag необходимы для улучшения селективности катализатора и стойкости к отложению углерода. Утверждается, что поскольку крекинг фракции C₅, содержащей большое количество диенов, легко образует полимер, который покрывает активные центры катализатора и уменьшает активность катализатора, добавление катализатора из щелочного или щелочноземельного металла будет полезным для уменьшения образования полимеров.

Сущность изобретения

Варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, в целом, относятся к процессам и системам для производства линейных олефинов C₅ из выходных потоков углеводородов C₅ установки парового крекинга. Процессы и системы, раскрытые в настоящем документе, были найдены полезными для обработки и разделения углеводородов C₅ установки парового крекинга, так что олефины, извлекаемые из углеводородов C₅ установки парового крекинга, могут использоваться в последующих процессах, например в блоке реакции обмена для производства пропилена.

В одном аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C₅ из углеводородов C₅ установки парового крекинга. Этот процесс может включать в себя реакцию смешанного потока углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C₅, циклические олефины C₅ и углеводороды C₆₊, в которой циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена. Прореагировавшая смесь может быть затем разделена в ректификационной колонне для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C₆₊ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C₅ и диены C₅. Вторая фракция и водород затем могут быть поданы в реакторную систему каталитической дистилляции, в которой вторая фракция вводится между первой зоной катализатора и второй зоной катализатора. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции происходят следующие процессы: линейные олефины C₅ отделяются от циклических олефинов C₅ и диенов C₅, содержащихся во второй фракции; и по меньшей мере часть диенов C₅ селективно гидрируется для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C₅. На выходе из реакторной системы каталитической дистилляции получают погон из верхней части колонны (дистиллят), включающий в себя линейные олефины C₅, и кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C₅.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C₅ из углеводородов C₅ установки парового крекинга. Этот процесс может включать в себя реакцию смешанного углеводородного потока, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C₅, циклические олефины C₅ и углеводороды C₆₊, в реакторе димеризации, в котором циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена, образуя выходной поток реактора димеризации. Выходной поток реактора димеризации может быть затем разделен в ректификационной колонне для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C₆₊ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C₅ и диены C₅. Вторая фракция, поток насыщенного углеводородного разбавителя и водород затем могут быть поданы в реакторную систему каталитической дистилляции, в которой вторая фракция вводится между первой зоной катализатора и второй зоной катализатора. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции происходят следующие процессы: линейные олефины C₅ отделяются от насыщенного углеводородного разбавителя, циклических олефинов C₅ и диенов C₅, содержащихся во второй фракции; и по

меньшей мере часть диенов C5 селективно гидрируется для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5. На выходе из реакторной системы каталитической дистилляции получают погон из верхней части колонны (дистиллят), включающий в себя линейные олефины C5, и кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C5.

Этот процесс может дополнительно включать в себя выпуск части кубового продукта; реакцию оставшейся части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя. В некоторых вариантах осуществления насыщенный углеводородный разбавитель может включать в себя один или более углеводородов, имеющих нормальную температуру кипения по меньшей мере 102,5°F (39,2°C).

Этот процесс также может включать в себя подачу дистиллята из реакторной системы каталитической дистилляции в блок реакции обмена и преобразование линейных олефинов C5 в пропилен. Дистиллят может включать в себя менее 2,5 мас.% циклопентана, а вторая фракция может включать в себя менее 0,5 мас.% бензола, в различных вариантах осуществления. Извлечение олефинов, измеренное как количество молей линейных и разветвленных олефинов C5 в дистилляте, деленное на количество молей линейных и разветвленных олефинов C5 и диенов в смешанном углеводородном потоке, может быть больше чем 80%, например больше чем 83%.

Этот процесс может включать в себя в различных вариантах осуществления работу реактора димеризации при давлении в диапазоне от приблизительно 130 абс. фунтов на кв. дюйм (896,3 абс. кПа) до приблизительно 170 абс. фунтов на кв. дюйм (1172,1 абс. кПа) и температуре в диапазоне от приблизительно 210°F (98,9°C) до приблизительно 250°F (121,1°C); работу ректификационной колонны при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа) и при температуре конденсатора в диапазоне от приблизительно 97°F (36,1°C) до 213°F (100,6°C); работу реакторной системы каталитической дистилляции при давлении в диапазоне от приблизительно 60 абс. фунтов на кв. дюйм (413,7 абс. кПа) до приблизительно 240 абс. фунтов на кв. дюйм (1654,7 абс. кПа), температуре ребойлера в диапазоне от 220°F (104,4°C) до 320°F (160,0°C) и парциальном давлении водорода в диапазоне от приблизительно 1 фунта на кв. дюйм (6,9 кПа) до приблизительно 25 абс. фунтов на кв. дюйм (172,4 абс. кПа) и работу блока полного гидрирования при давлении в диапазоне от приблизительно 220 абс. фунтов на кв. дюйм (1516,9 абс. кПа) до приблизительно 300 абс. фунтов на кв. дюйм (2068,4 абс. кПа) и при температуре в диапазоне от приблизительно 200°F (93,3°C) до 260°F (126,7°C).

Смешанный углеводородный поток может также содержать соединения серы, которые могут быть извлечены в первой фракции. Этот процесс может также включать в себя частичное испарение второй фракции перед введением второй фракции в реакторную систему каталитической дистилляции. Частичный испаритель может работать при условиях, достаточных для испарения от 5 до 95 мас.% диенов C5. В других вариантах осуществления этот процесс дополнительно включает в себя разделение дистиллята для извлечения продуктовой фракции, содержащей линейные олефины C5, и рециркуляционной фракции, содержащей циклопентан.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга. Этот процесс может включать в себя реакцию смешанного углеводородного потока, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, в реакторе димеризации, в котором циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена, образуя выходной поток реактора димеризации. Выходной поток реактора димеризации может быть затем разделен в ректификационной колонне для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и линейные диены C5. Вторая фракция, поток насыщенного углеводородного разбавителя и водород подаются в реакторную систему каталитической дистилляции, причем вторая фракция вводится ниже первой зоны катализатора. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции происходят следующие процессы: линейные олефины C5 отделяются от насыщенного углеводородного разбавителя, циклических олефинов C5 и линейных диенов C5, содержащихся во второй фракции; и по меньшей мере часть диенов C5 селективно гидрируется для того, чтобы сформировать дополнительные линейные олефины C5. На выходе из реакторной системы каталитической дистилляции получают погон из верхней части колонны (дистиллят), включающий в себя линейные олефины C5, и кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C5.

Этот процесс может дополнительно включать в себя выпуск части кубового продукта; реакцию оставшейся части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя. В некоторых вариантах осуществления этот процесс дополнительно включает в себя подачу второй фракции в блок селективного гидрирования с неподвижным слоем для того, чтобы селективно гидрировать диены C5 перед подачей второй фракции

в реакторную систему каталитической дистилляции. Вторая фракция может быть частично испарена перед введением второй фракции в реакторную систему каталитической дистилляции, и дистиллят может быть разделен для извлечения продуктовой фракции, содержащей линейные олефины C5, и рециркуляционной фракции, содержащей циклопентен.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов C5. Этот процесс может включать в себя подачу водорода и потока смешанных углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, в реакторную систему каталитической дистилляции. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции линейные олефины C5 отделяются от циклических олефинов C5, диенов C5 и углеводородов C6+; и по меньшей мере часть диенов C5 селективно гидрируется для того, чтобы сформировать дополнительные линейные олефины C5. Жидкий боковой погон извлекается со ступени ниже положения подачи смешанных углеводородов и положения подачи водорода и выше главного ребойлера, по меньшей мере частично испаряется в промежуточном ребойлере и возвращается в реакторную систему каталитической дистилляции. На выходе из реакторной системы каталитической дистилляции получают погон из верхней части колонны (дистиллят), включающий в себя линейные олефины C5, и кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C5. В некоторых вариантах осуществления главный ребойлер реакторной системы каталитической дистилляции может работать при температуре меньше чем приблизительно 302°F (150,0°C).

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для селективного гидрирования диенов C5 в смешанном потоке углеводородов C5. Этот процесс может включать в себя подачу водорода и содержащего олефины C5 потока, содержащего линейные пентены, диены, ацетилены и соединение разбавителя, в реакторную систему каталитической дистилляции. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции могут гидрироваться ацетилены и диены, и содержащий олефины C5 поток может фракционироваться для того, чтобы извлечь верхнюю фракцию, содержащую пентены, и нижнюю тяжелую фракцию. Реакторная система каталитической дистилляции может иметь по меньшей мере три реакционные зоны, включая первую реакционную зону, расположенную ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; вторую реакционную зону, расположенную выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; и третью реакционную зону, расположенную выше второй реакционной зоны и содержащую катализатор на основе палладия.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга. Этот процесс может включать в себя реакцию смешанного углеводородного потока, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, в реакторе димеризации, в котором циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена, образуя выходной поток реактора димеризации. Выходной поток реактора димеризации может быть затем разделен в ректификационной колонне для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и диены C5. Вторая фракция, поток насыщенного углеводородного разбавителя и водород могут подаваться в реакторную систему каталитической дистилляции, которая может иметь по меньшей мере три реакционные зоны, включая первую реакционную зону, расположенную ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля, вторую реакционную зону, расположенную выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля, и третью реакционную зону, расположенную выше второй реакционной зоны и содержащую катализатор на основе палладия. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции могут происходить следующие процессы: линейные олефины C5 могут отделяться от насыщенного углеводородного разбавителя, циклических олефинов C5 и диенов C5, содержащихся во второй фракции, и по меньшей мере часть диенов C5 может селективно гидрироваться для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5. Дистиллят, включающий в себя линейные олефины C5, может быть извлечен из реакторной системы каталитической дистилляции. Кубовый продукт, включающий в себя циклические олефины C5, также может быть извлечен из реакторной системы каталитической дистилляции.

Этот процесс может дополнительно включать в себя выпуск части кубового продукта; реакцию оставшейся части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя. Насыщенный углеводородный разбавитель может представлять собой один или более углеводородов, имеющих нормальную температуру кипения по меньшей мере 102,5°F (39,2°C). Этот процесс также может включать в себя подачу дистиллята из реакторной системы каталитической дистилляции в блок реакции обмена и преобразование линейных олефинов C5 в пропилен.

В некоторых вариантах осуществления дистиллят может содержать менее 2,5 мас.% циклопентена, а вторая фракция может содержать менее 0,5 мас.% бензола. Извлечение олефинов, измеренное как ко-

личество линейных и разветвленных олефинов C5 в дистилляте, деленное на количество линейных и разветвленных олефинов C5 и диенов в смешанном углеводородном потоке, может быть больше чем 92,5 мас.%, например больше чем 95 мас.%.

Этот процесс может включать в себя работу реактора димеризации при давлении в диапазоне от приблизительно 130 абс. фунтов на кв. дюйм (896,3 абс. кПа) до приблизительно 170 абс. фунтов на кв. дюйм (1172,1 абс. кПа) и температуре в диапазоне от приблизительно 210°F (98,9°C) до приблизительно 250°F (121,1°C); работу ректификационной колонны при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (58 6,1 абс. кПа) и при температуре конденсатора в диапазоне от приблизительно 97°F (36,1°C) до 213°F (100,6°C); работу реакторной системы каталитической дистилляции при давлении в диапазоне от приблизительно 60 абс. фунтов на кв. дюйм (413,7 абс. кПа) до приблизительно 240 абс. фунтов на кв. дюйм (1654,7 абс. кПа), температуре ребойлера в диапазоне от 220°F (104,4°C) до 320°F (160,0°C) и парциальном давлении водорода в диапазоне от приблизительно 1 фунта на кв.дюйм (6,9 кПа) до приблизительно 25 абс. фунтов на кв. дюйм (172,4 абс. кПа) и работу блока полного гидрирования при давлении в диапазоне от приблизительно 220 абс. фунтов на кв. дюйм (1516,9 абс. кПа) до приблизительно 300 абс. фунтов на кв. дюйм (2068,4 абс. кПа) и при температуре в диапазоне от приблизительно 200°F (93,3°C) до 260°F (126,7°C). Этот процесс может дополнительно включать в себя разделение дистиллята для извлечения продуктовой фракции, содержащей линейные олефины C5, и рециркуляционной фракции, содержащей циклопентен.

Катализатор на основе никеля может содержать от приблизительно 5 до приблизительно 30 мас.% никеля. Катализатор на основе никеля может быть расположен на носителе из кизельгура (диатомита), иметь площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 м²/г, и иметь объем порового пространства в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,7 мл/г. Катализатор на основе палладия может содержать от приблизительно 0,2 до приблизительно 1,0 мас.% палладия, расположенного на носителе из глинозема.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к системе для производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов C5. Система может включать в себя реакторную систему каталитической дистилляции для одновременного преобразования диенов C5 в олефины C5 и разделения исходного сырья смешанных углеводородов C5 на верхний олефиновый продукт и кубовый продукт. Реакторная система каталитической дистилляции может иметь по меньшей мере три реакционные зоны, включая первую реакционную зону, расположенную ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; вторую реакционную зону, расположенную выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; и третью реакционную зону, расположенную выше второй реакционной зоны и содержащую катализатор на основе палладия.

Эта система может дополнительно включать в себя реактор димеризации для преобразования циклопентадиена, содержащегося в смешанных углеводородах, в дициклопентадиен и производства выходного потока реактора димеризации; а также ректификационную колонну для разделения выходного потока реактора димеризации на тяжелую фракцию, включающую в себя дициклопентадиен, и легкую фракцию, включающую в себя смешанные углеводороды C5. Эта система может также включать в себя реактор полного гидрирования для преобразования циклопентена, содержащегося в кубовом продукте, в циклопентан. Также может быть предусмотрен трубопровод для рециркуляции выходного потока из реактора полного гидрирования в реакторную систему каталитической дистилляции.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для селективного гидрирования диенов C5 в смешанном потоке углеводородов C5. Этот процесс может включать в себя подачу водорода и содержащего олефины C5 потока, содержащего линейные пентены, диены, ацетилены и соединение разбавителя, в реакторную систему каталитической дистилляции. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции могут гидрироваться ацетилены и диены, и содержащий олефины C5 поток может фракционироваться для того, чтобы извлечь верхнюю фракцию, содержащую пентены, и нижнюю тяжелую фракцию. Этот процесс может дополнительно включать в себя определение концентрации соединения разбавителя на одном или более уровнях колонны, а также регулировку одного или более рабочих параметров колонны для поддержания заданной концентрации или профиля концентрации соединения разбавителя на одном или более уровнях колонны.

Реакторная система каталитической дистилляции может включать в себя верхнюю зону катализатора выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и нижнюю зону катализатора ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5. Этот процесс может дополнительно включать в себя по меньшей мере одно из измерения концентрации разбавителя на уровне ниже нижней зоны катализатора; измерение концентрации разбавителя на уровне между верхней и нижней зонами катализатора или измерение концентрации разбавителя на уровне выше верхней зоны катализатора. Альтернативно или дополнительно к этому процесс может включать в себя по меньшей мере одно из измерения плотности жидкой фракции на уровне ниже нижней зоны катализатора и определения концентрации соединения разбавителя на этом же уровне ниже на основе измеренной плотности; измерения плотности жидкой фракции на

уровне между верхней и нижней зонами катализатора и определения концентрации соединения разбавителя на этом же уровне на основе измеренной плотности или измерения плотности жидкой фракции на уровне выше верхней зоны катализатора и определения концентрации соединения разбавителя на этом же уровне на основе измеренной плотности.

Соединение разбавителя может включать в себя циклопентан, циклопентен или их комбинацию. В некоторых вариантах осуществления соединение разбавителя содержит один или более углеводородов, имеющих нормальную температуру кипения в диапазоне от приблизительно 100°F (37,8°C) до приблизительно 125°F (51,7°C). В различных вариантах осуществления соединение разбавителя содержит один или более углеводородов, имеющих плотность в диапазоне от приблизительно 0,7 до приблизительно 0,8.

В некоторых вариантах осуществления уровень отбора проб (уровень колонны, на котором образец извлекается из колонны), используемый на стадии определения, располагается вблизи от уровня максимальной скорости изменения концентрации соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции. Этот процесс может дополнительно включать в себя определение уровня максимальной скорости изменения концентрации соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции.

Стадия регулировки может включать в себя по меньшей мере одно из уменьшения потока дистиллята и увеличения потока флегмы, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает двигаться вверх по колонне, и поток флегмы ниже значения захлебывания колонны; увеличения потока дистиллята и уменьшения потока флегмы, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает опускаться вниз по колонне, и поток флегмы выше минимального расчетного значения; уменьшения нагрузки ребойлера и потока дистиллята, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает двигаться вверх по колонне; или увеличения нагрузки ребойлера и потока дистиллята, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает опускаться вниз по колонне.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для селективного гидрирования диенов C5 в смешанном потоке углеводородов C5. Этот процесс может включать в себя подачу водорода и потока, содержащего олефины C5, содержащего линейные пентены, диены, ацетилены, циклопентан и циклопентен, в реакторную систему каталитической дистилляции, и одновременное гидрирование ацетиленов и диенов и фракционирование потока, содержащего олефины C5, в реакторной системе каталитической дистилляции. Из реакторной системы каталитической дистилляции могут быть извлечены фракция дистиллята, содержащая пентены, и тяжелая фракция. Этот процесс может также включать в себя определение плотности жидкой фракции на одном или более уровнях колонны и регулировку одного или более рабочих параметров колонны для поддержания заданной плотности или профиля плотности на одном или более уровнях колонны.

Реакторная система каталитической дистилляции может включать в себя верхнюю зону катализатора выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и нижнюю зону катализатора ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5. В таких вариантах осуществления этот процесс может включать в себя по меньшей мере одно из измерения плотности жидкой фракции на уровне ниже нижней зоны катализатора; измерения плотности жидкой фракции на уровне между верхней и нижней зонами катализатора или измерения плотности жидкой фракции на уровне выше верхней зоны катализатора. Этот процесс может дополнительно содержать оценку концентрации по меньшей мере одного из циклопентана и циклопентана в жидкой фракции (фракциях) на основе измеренной плотности (плотностей).

Регулировка может включать в себя по меньшей мере одно из уменьшения потока дистиллята и увеличения потока флегмы, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает двигаться вверх по колонне, и поток флегмы ниже значения захлебывания колонны; увеличения потока дистиллята и уменьшения потока флегмы, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает опускаться вниз по колонне, и поток флегмы выше минимального расчетного значения; уменьшения нагрузки ребойлера и потока дистиллята, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает двигаться вверх по колонне; или увеличения нагрузки ребойлера и потока дистиллята, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает опускаться вниз по колонне. Целевое соединение может включать в себя циклопентан, циклопентен или их комбинацию. Соединение разбавителя может включать в себя один или более углеводородов, имеющих нормальную температуру кипения в диапазоне от приблизительно 100°F (37,8°C) до приблизительно 125°F (51,7°C), и в некоторых вариантах осуществления соединение разбавителя содержит один или более углеводородов, имеющих плотность в диапазоне от приблизительно 0,7 до приблизительно 0,8.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к способу управления реакторной системой каталитической дистилляции, включающему в себя подачу одного или более реагентов и инертного соединения в реакторную систему каталитической дистилляции, имеющую одну или более реакционных зон; одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции преобразование реагентов в один или более продуктов и фракционирование реагентов и продуктов;

извлечение фракции дистиллята; извлечение тяжелой фракции. Концентрация инертного соединения может определяться на одном или более уровнях колонны, и один или более рабочих параметров колонны могут регулироваться для поддержания заданной концентрации или профиля концентрации инертного соединения на одном или более уровнях колонны.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к системе для производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов C5. Система может включать в себя реакторную систему каталитической дистилляции, включающую одну или более реакционных зон, для одновременного преобразования диенов C5 в олефины C5 и разделения исходных углеводородов C5 на продуктовый олефиновый дистиллят и кубовый продукт. Система может также включать в себя анализатор для определения профиля плотности или профиля состава соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции, а также контроллер, выполненный с возможностью регулирования одного или более рабочих параметров для поддержания заданного профиля плотности или профиля состава соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции. В некоторых вариантах осуществления анализатор представляет собой устройство измерения плотности, а контроллер может быть выполнен с возможностью преобразования измеренной плотности в предполагаемый состав. Анализатор может быть выполнен с возможностью измерения плотности или состава на уровне ниже уровня подачи смешанного углеводородного исходного сырья и может также быть выполнен с возможностью измерения плотности или состава на уровне отбора проб вблизи от уровня максимальной скорости изменения концентрации соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга, включающему в себя подачу смешанного углеводородного потока, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5, диены C5 и углеводороды C6+, в дистилляционную колонну низкой температуры/низкого давления (LT/LP). Одновременно в дистилляционной колонне LT/LP циклопентадиен может реагировать с образованием димеризованного продукта, содержащего дициклопентадиен, и смешанный углеводородный поток может разделяться для формирования первой фракции, содержащей углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и второй фракции, содержащей линейные и циклические олефины C5 и диены C5. Вторая фракция и водород могут быть поданы в реакторную систему каталитической дистилляции, в которой вторая фракция вводится между первой зоной катализатора и второй зоной катализатора. Одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции линейные олефины C5 могут отделяться от циклических олефинов C5 и диенов C5, содержащихся во второй фракции, и по меньшей мере часть диенов C5 может селективно гидрироваться для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5. Дистиллят, содержащий линейные олефины C5, и кубовый продукт, содержащий циклические олефины C5, могут быть извлечены из реакторной системы каталитической дистилляции.

Дистилляционная колонна LT/LP в некоторых вариантах осуществления может использоваться для непрерывной дистилляции жидкости. Поток насыщенного углеводородного разбавителя может также подаваться вместе со второй фракцией и водородом в реакторную систему каталитической дистилляции. Этот процесс может дополнительно включать в себя выпуск части кубового продукта; реакцию оставшейся части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя. Блок полного гидрирования может работать, например, при давлении в диапазоне от приблизительно 220 абс. фунтов на кв. дюйм (1516,9 абс. кПа) до приблизительно 300 абс. фунтов на кв. дюйм (2068,4 абс. кПа) и при температуре в диапазоне от приблизительно 200°F (93,3°C) до 260°F (126,7°C). Среднее время пребывания в дистилляционной колонне LT/LP может находиться в диапазоне от 0,2 до 6 ч, поскольку такого времени пребывания достаточно для того, чтобы обеспечить димеризацию более чем 90 мас.% циклопентадиена. В некоторых вариантах осуществления дистилляционная колонна LT/LP может работать при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа), при температуре дефлегматора в диапазоне от приблизительно 90°F (32,2°C) до приблизительно 150°F (65,6°C) и при температуре ребойлера в диапазоне от приблизительно 155°F (68,3°C) до 300°F (148,9°C).

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к системе для производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга. Эта система может включать в себя дистилляционную колонну LT/LP, выполненную с возможностью одновременно (а) фракционировать поток смешанных углеводородов, содержащий циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5, диены C5 и углеводороды C6+, для того чтобы извлечь дистиллят, содержащий линейные и циклические олефины C5 и диены C5, и (б) димеризовать циклопентадиен. Эта система может также включать в себя реакторную систему каталитической дистилляции, выполненную с возможностью одновременно (а) отделять линейные олефины C5 от циклических олефинов C5 и диенов C5 в дистилляте и (б) селективно гидрировать по меньшей мере часть диенов C5 в дистилляте для того,

чтобы сформировать дополнительные олефины C5. В некоторых вариантах осуществления эта система может также включать в себя блок полного гидрирования, выполненный с возможностью преобразования в циклопентен циклических олефинов C5, извлеченных в качестве кубового продукта из реакторной системы каталитической дистилляции, а также реактор реакции обмена, выполненный с возможностью преобразования в пропилен линейных олефинов C5, извлеченных из реакторной системы каталитической дистилляции.

В другом аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессу для производства олефинов, включающему в себя подачу потока смешанных углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5, диены C5 и углеводороды C6+, в дистилляционную колонну LT/LP, функционирующую в жидкостном непрерывном режиме. Одновременно в дистилляционной колонне LT/LP циклопентадиен может реагировать с образованием димеризованного продукта, содержащего дициклопентадиен, и смешанный углеводородный поток может разделяться для формирования первой фракции, содержащей углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и второй фракции, содержащей линейные и циклические олефины C5 и диены C5. Процесс может дополнительно включать в себя работу дистилляционной колонны LT/LP при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа), при температуре дефлегматора в диапазоне от приблизительно 90°F (32,2°C) до приблизительно 150°F (65,6°C) и при температуре ребойлера в диапазоне от приблизительно 155°F (68,3°C) до 300°F (148,9°C). Среднее время пребывания в дистилляционной колонне LT/LP может находиться в диапазоне от 0,2 до 6 ч, и это время пребывания может быть достаточным для того, чтобы обеспечить димеризацию более чем 90 мас.% циклопентадиена.

В еще одном аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к системам для выполнения описанных в настоящем документе процессов. Другие аспекты и преимущества будут очевидны из следующего описания и приложенной формулы изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1-5 представляют собой упрощенные технологические схемы процессов производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 6-7 представляют собой упрощенные технологические схемы пилотных установок, используемых для исследования процессов и систем катализатора для производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 8-11 представляют собой упрощенные технологические схемы процессов производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 12 и 13 представляют собой принципиальные схемы, иллюстрирующие размещение устройств измерения плотности для процессов производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 14-16 иллюстрируют результаты моделирования для процессов в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 17-19 представляют собой упрощенные технологические схемы пилотных установок, используемых для исследования процессов производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

Фиг. 20 представляет собой диаграмму, иллюстрирующую экспериментальные результаты, полученные на пилотной установке.

Фиг. 21 представляет собой упрощенную технологическую схему процесса производства олефинов C5 в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе.

В этих чертежах одинаковые ссылочные цифры обычно обозначают одинаковые детали.

Подробное описание

В рамках настоящей заявки выражение "реакторная система каталитической дистилляции" обозначает устройство, в котором каталитическая реакция и разделение продуктов происходят одновременно, по меньшей мере, частично. Устройство может содержать обычный реактор колонны каталитической дистилляции, где реакция и дистилляция происходят одновременно при условиях температуры кипения, или дистилляционную колонну, объединенную по меньшей мере с одним боковым реактором, где боковой реактор может работать как жидкофазный реактор или реактор температуры кипения. В то время как обе описанные реакторные системы каталитической дистилляции могут быть более предпочтительны, чем обычная жидкофазная реакция, сопровождаемая разделением, реактор колонны каталитической дистилляции может иметь преимущества уменьшенного количества деталей, уменьшенных капитальных затрат, увеличенной производительности катализатора на фунт (0,45 кг) катализатора, эффективного отвода тепла (теплота реакции может использоваться для испарения смеси), а также потенциала для сдвига равновесия. Дистилляционные колонны с разделительными стенками, в которых по меньшей мере одна секция колонны с разделительными стенками содержит структуру каталитической дистилляции, также могут использоваться и рассматриваются в настоящем документе как "реакторные системы каталитической дистилляции".

Потоки питания в соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе, могут включать в себя различные потоки нефтеперерабатывающего завода, содержащие линейные и/или изоолефины C5, а также различные диены и ацетиленовые соединения. Могут использоваться, например, погон C4-C6, погон C5, погон C5-C6 или другие различные смеси, содержащие олефины C5. В некоторых вариантах осуществления поток питания представляет собой фракцию C5, содержащую линейные пентены, циклопентен, а также линейные и/или циклические диеновые и/или ацетиленовые соединения, и может содержать среди прочего углеводороды C6+, такие как бензол и толуол, а также серосодержащие соединения, такие как тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен и изобутилмеркаптан. Смешанное пентеновое исходное сырье, полезное в вариантах осуществления, раскрытых в настоящем документе, может включать в себя линейные пентены и изопентены. Смешанное пентеновое исходное сырье может также включать в себя различные другие углеводородные компоненты, включая парафины и олефины C4-C6. В некоторых вариантах осуществления смешанное пентеновое исходное сырье может представлять собой фракцию углеводородов C5 из установки парового крекинга, где фракция C5 может включать в себя линейные пентены, изопентен, n-пентаны, изопентаны, а также циклопентен, циклопентадиен, линейные и разветвленные диены и ацетилены C5.

Процесс парового крекинга производит потоки углеводородов C5, которые могут иметь относительно высокую концентрацию циклопентадиена и дициклопентадиена, а также других диенов и ацетиленов по сравнению с потоками углеводородов C5 установки каталитического крекинга. Например, потоки C5 установки каталитического крекинга обычно содержат менее 1 или 2 мас.% диенов, тогда как потоки C5 установки парового крекинга могут содержать 10 мас.% или больше диенов, например 15, 18, 25 или 50 мас.% или больше диенов. При гидрировании аналогично продуктам C5 установки каталитического крекинга, например, эти дополнительные высокоактивные соединения могут привести к высоким скоростям засорения катализатора и к потенциальному выходу реакций из-под контроля. Кроме того, непосредственная подача погона C5 на стадию гидрирования может привести к введению в зону катализатора серосодержащих соединений, присутствующих в погоне C5, что может потенциально ингибировать катализатор или повредить его. Концентрации циклопентенов также должны контролироваться в желаемом продукте олефинов C5, поскольку циклопентен может подвергаться, например, нежелательной обменной полимеризации с размыканием кольца в последующем блоке реакции обмена. Дополнительно к этому гидрирование циклопентадиена может приводить к образованию дополнительного циклопентена, что может потреблять больше водорода и требовать значительно больших расхода флегмы и нагрузки ребойлера для удовлетворения технических условий на верхнюю фракцию циклопентена.

Вышеотмеченные проблемы, связанные с потоком углеводородов C5 из установки парового крекинга или подобным исходным сырьем, содержащим относительно большое количество высокоактивных соединений, могут решаться с помощью одного или более процессов, раскрытых в настоящем документе. На фиг. 1 проиллюстрирована упрощенная технологическая схема процесса производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов 30, таких как углеводороды C5 установки парового крекинга. Как было описано выше, поток 30 смешанных углеводородов среди других компонентов может содержать циклопентадиен, линейные и разветвленные олефины C5, линейные и разветвленные диены C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+.

Поток 30 смешанных углеводородов может подаваться реактор 32 селективной димеризации, который может быть каталитическим или некаталитическим реактором. В некоторых вариантах осуществления реактор 32 димеризации может представлять собой нагреватель. В реакторе димеризации циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена. Дополнительно к этому циклопентадиен может реагировать с другими соединениями, такими как изопрен, с образованием тяжелых олефиновых соединений.

После димеризации выходящий поток 34 может быть извлечен из реактора 32 димеризации и подан в сепаратор 36. Сепаратор 36 может представлять собой дистилляционную колонну, ректификационную колонну или любой другой тип сепаратора, полезного для разделения выходного потока реактора димеризации с тем, чтобы сформировать тяжелую фракцию 40, содержащую углеводороды C6+, дициклопентадиен и другие тяжелые компоненты, и фракцию 38 дистиллята, содержащую линейные, разветвленные и циклические олефины C5, а также линейные и разветвленные диены C5. Какие-либо соединения серы, содержащиеся в потоке смешанных углеводородов, также могут быть извлечены с тяжелой фракцией 40. Для того чтобы получить желаемое разделение, сепаратором 36 можно управлять так, чтобы ограничить содержание бензола в дистилляте величиной, например, менее 0,5 мас.%.

Верхняя фракция 38 может быть затем извлечена и подана в реактор 44 колонны каталитической дистилляции. Водород 42 и один или более потоков 43, 60 разбавителя также могут подаваться в реактор 44 колонны каталитической дистилляции. Как проиллюстрировано на фиг. 1, реактор 44 колонны каталитической дистилляции включает в себя первую зону 46 катализатора и вторую зону 47 катализатора. Верхняя фракция 38 вводится в реактор 44 колонны каталитической дистилляции между первой зоной 46 катализатора и второй зоной 47 катализатора. Водород 42 может быть введен ниже нижней зоны катализатора, то есть зоны 47 катализатора, показанной на чертеже, или может представлять собой разделенное питание, имеющее водород, вводимое ниже зон катализатора.

В реакторной системе 44 каталитической дистилляции содержащее олефины C5 питание одновременно фракционируется и селективно гидрируется. Легкие компоненты в содержащем олефин C5 питании проходят вверх по колонне, где ацетилены и диены, кипящие в зоне 46 катализатора, могут реагировать с водородом с образованием дополнительных олефинов и парафинов перед извлечением в качестве фракции 48 дистиллята. Более тяжелые компоненты в содержащем олефины C5 питании опускаются вниз по колонне в зону 47 катализатора, где ацетилены и диены могут реагировать с водородом с образованием дополнительных олефинов и парафинов. После преобразования в олефины и парафины эти более легкокипящие компоненты могут подниматься вверх по колонне и извлекаться вместе с фракцией 48 дистиллята. Более высококипящие компоненты, включая непрореагировавшие диены и циклические олефины, продолжают опускаться вниз по колонне и могут быть извлечены как тяжелая фракция 50. Температуры кипения различных диенов и олефинов сравниваются в табл.1, иллюстрируя то, как селективное гидрирование диенов в зоне 47 катализатора может привести к дополнительному производству олефинов, которые могут быть извлечены с дистиллятом.

Таблица 1
Сравнение нормальной температуры кипения C5

Компонент	Нормальная температура кипения (°F (°C))
Цис-2-пентен	98,5 (36,9)
Транс-2-пентен	97,4 (36,3)
Циклопентен	111,6 (44,2)
Циклопентан	120,65 (49,25)
Цис-1,3-пентадиен	111,3 (44,06)
1-транс-3-пентадиен	107,6 (42)

Поток инертного растворителя или разбавителя, добавляемый через одну или обе линии 43, 60, может содержать различные насыщенные углеводороды, такие как линейные, разветвленные или циклические парафины, кипящие в том же диапазоне температур, что и исходное сырье C5. Предпочтительно разбавитель может включать в себя или исключительно включать в себя высококипящие компоненты, так что разбавитель может опускаться вниз от места ввода питания и использоваться для разбавления в нижней части колонны 44, в противоположность всей колонне 44. Например, инертный растворитель может включать в себя углеводороды, имеющие в различных вариантах осуществления нормальную температуру кипения 102,5°F (39,2°C) или выше, 105°F (40,56°C) или выше или 107,5°F (41,9°C) или выше. Таким образом, разбавитель может помочь управлять реакцией диенов и циклических олефинов, которые могут предпочтительно опускаться вниз в зону 47 катализатора. Разбавитель может также помочь промывать катализатор в зоне 47 катализатора, предотвращая отложение на катализаторе полимеризуемых побочных продуктов или кокса. В некоторых вариантах осуществления инертный разбавитель может содержать циклопентан, который кипит ближе к диенам C5, чем к желаемым олефинам C5 в верхней фракции.

В некоторых вариантах осуществления поток разбавителя может быть обеспечен за счет гидрирования циклопентена, содержащегося в тяжелой фракции 50, как проиллюстрировано на фиг. 1. Часть тяжелой фракции 50 может выпускаться из системы с потоком 52 для того, чтобы управлять накоплением тяжелых компонентов. Остающаяся часть тяжелой фракции 50, включая циклопентен и любые непрореагировавшие диены, может подаваться с потоком 54 вместе с водородом 56 в реактор 58 гидрирования. Поскольку желательнее управлять содержанием циклопентена в колонне, реактор 58 гидрирования может быть блоком полного гидрирования, использующим избыточное количество водорода для того, чтобы гарантировать, по существу, полное преобразование циклопентена и диенов в тяжелой фракции. Непрореагировавший водород может уноситься выходным потоком 60 в колонну 44, обеспечивая дополнительный водород для процесса селективного гидрирования, происходящего внутри верхней реакционной зоны 46.

Фракция дистиллята 48, извлекаемая из реакторной системы 44 каталитической дистилляции и содержащая желаемые линейные и разветвленные олефины C5, может затем использоваться в последующей обработке. Например, верхняя фракция 48 может подаваться в блок реакции обмена для преобразования линейных олефинов C5 в пропилен.

Как было упомянуто выше, может быть желательным ограничить количество циклопентена, уносимого с дистиллятом из колонны 44. Блок 58 полного гидрирования может преобразовывать значительную часть циклопентена, однако управление колонной может ограничивать содержание циклопентена в дистилляте, например, величиной менее 0,5 мас.%, менее 1,5 мас.% или менее 2,5 мас.%.

Реактор 32 димеризации может работать при давлении в диапазоне от приблизительно 100 абс. фунтов на кв. дюйм (689,5 абс. кПа) до приблизительно 200 абс. фунтов на кв. дюйм (1379,0 абс. кПа), например от приблизительно 130 абс. фунтов на кв. дюйм (896,3 абс. кПа) до приблизительно 170 абс. фунтов на кв. дюйм (1172,1 абс. кПа) или от приблизительно 140 (965,3 абс. кПа) до приблизительно 160 абс. фунтов на кв. дюйм (1103,2 абс. кПа), и при температуре в диапазоне от приблизительно 190°F

(87,8°C) до приблизительно 270°F (132,2°C), например от приблизительно 210°F (98,9°C) до приблизительно 250°F (121,1°C) или от приблизительно 220°F (104,4°C) до приблизительно 240°F (115,6°C). Время пребывания в реакторе димеризации должно быть достаточным для того, чтобы преобразовать циклопентадиен в дициклопентадиен, ограничивая одновременно термическую реакцию других компонентов, поскольку диены могут быть преобразованы в желаемые олефины в колонне 44, как было описано выше. В некоторых вариантах осуществления условиями температуры, давления и времени пребывания реакции димеризации управляют так, чтобы достичь по меньшей мере 90%-го преобразования циклопентадиена в более тяжелые соединения, такие как дициклопентадиен, например по меньшей мере 92%, по меньшей мере 93%, по меньшей мере 93% или по меньшей мере 94%.

Сепаратор 36 может представлять собой сепаратор LT/LP, такой как ректификационная колонна или дистилляционная колонна, работающая при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа), например от приблизительно 20 абс. фунтов на кв. дюйм (137,9 абс. кПа) до приблизительно 80 абс. фунтов на кв. дюйм (551,6 абс. кПа) или от приблизительно 25 абс. фунтов на кв. дюйм (172,4 абс. кПа) до приблизительно 75 абс. фунтов на кв. дюйм (517,1 абс. кПа), и при температуре конденсатора в диапазоне от приблизительно 97°F (36,1°C) до приблизительно 213°F (100,6°C), например от приблизительно 113°F (45°C) до 208°F (97,8°C) или от приблизительно 126°F (52,2°C) до приблизительно 202°F (94,4°C). Как было отмечено выше, сепаратором 36 можно управлять, например, посредством коэффициента флегмы и отношения дистиллята к питанию, для того чтобы минимизировать количество серы и бензола в легкой фракции 38, а также минимизировать количество ценных олефинов и диенов (преобразуемых далее в олефины), уносимых с тяжелой фракцией 40.

Реакторная система 44 каталитической дистилляции может работать при давлении в диапазоне от приблизительно 50 абс. фунтов на кв. дюйм (344,7 абс. кПа) до приблизительно 250 абс. фунтов на кв. дюйм (1723,7 абс. кПа), например от приблизительно 60 абс. фунтов на кв. дюйм (413,7 абс. кПа) до приблизительно 240 абс. фунтов на кв. дюйм (1654,7 абс. кПа) или от приблизительно 70 абс. фунтов на кв. дюйм (482,6 абс. кПа) до приблизительно 230 абс. фунтов на кв. дюйм (1585,8 абс. кПа). Для того чтобы достичь желаемого разделения и реакции, система 44 может работать при температуре ребойлера в диапазоне от приблизительно 220°F (104,4°C) до приблизительно 320°F (160°C) и при парциальном давлении водорода в диапазоне от приблизительно 1 фунта на кв.дюйм (6,9 кПа) до приблизительно 25 фунтов на кв.дюйм (172,4 кПа), например от приблизительно 5 фунтов на кв.дюйм (34,5 кПа) до приблизительно 20 фунтов на кв.дюйм (137,9 кПа). Нагрузка ребойлера и требуемый коэффициент флегмы могут зависеть от требуемой концентрации циклопентена в дистилляте, а требуемое количество водорода может, среди прочего, зависеть от концентрации в питании различных диенов.

Блок 58 полного гидрирования может работать при давлении в диапазоне от приблизительно 220 абс. фунтов на кв. дюйм (1516,9 абс. кПа) до приблизительно 300 абс. фунтов на кв. дюйм (2068,4 абс. кПа), например от приблизительно 240 абс. фунтов на кв. дюйм (1654,7 абс. кПа) до приблизительно 289 абс. фунтов на кв. дюйм (1992,6 абс. кПа), и при температуре в диапазоне от приблизительно 200°F (93,3°C) до 260°F (126,7°C), например в диапазоне от приблизительно 220°F (104,4°C) до приблизительно 240°F (115,6°C). Для того чтобы достичь желаемого преобразования циклопентена на гидрирующем катализаторе, содержащемся в реакторе 58, может использоваться парциальное давление водорода в диапазоне от приблизительно 150 фунтов на кв.дюйм (1034,2 кПа) до приблизительно 250 фунтов на кв.дюйм (1723,7 кПа), например в диапазоне от приблизительно 160 фунтов на кв.дюйм (1103,2 кПа) до приблизительно 200 фунтов на кв.дюйм (1379,0 кПа).

Процесс, проиллюстрированный на фиг. 1, может использоваться для извлечения значительной части олефинов, содержащихся в исходном сырье C5. В некоторых вариантах осуществления этот процесс может работать так, чтобы достигать в различных вариантах осуществления извлечения линейных олефинов, измеряемого как количество молей олефинов C5 в дистилляте 48, деленное на количество молей олефинов C5 и количество молей диенов C5 в потоке 30 смешанных углеводородов, больше чем 80%; больше чем 82%, больше чем 83%, больше чем 84% и больше чем 86%.

В некоторых вариантах осуществления этот процесс может включать в себя реактор 74 селективного гидрирования неподвижного слоя, как показано на фиг. 2, для преобразования части диенов, содержащихся в верхней фракции 38, посредством реакции с водородом 72 перед подачей верхней фракции 38 в реакторную систему 44 каталитической дистилляции. Таким образом, количество катализатора, содержащегося внутри реактора дистилляционной колонны, может быть уменьшено или минимизировано при одновременном достижении желаемого селективного гидрирования и разделения. В некоторых вариантах осуществления реактор 74 селективного гидрирования может использоваться в дополнение к реактору 58 полного гидрирования или может использоваться вместо реактора 58 полного гидрирования. Следует отметить, что при его использовании вместо реактора 58 полного гидрирования концентрация циклопентена внутри колонны может быть больше, чем в том случае, когда рециркуляционный циклопентен полностью гидрируется до циклопентана, и это может влиять на эффективность и управление реакторной системы 44 каталитической дистилляции.

В других вариантах осуществления этот процесс может включать в себя подогреватель питания (не показан) между сепаратором 36 и реакторной системой 44 каталитической дистилляции. Подогреватель питания может использоваться для частичного испарения верхней фракции 38 перед подачей питания в реакторную систему 44 каталитической дистилляции. Таким образом может быть обеспечено кипение дополнительных диенов в зоне 46 катализатора, что увеличивает время пребывания диенов на катализаторе в зонах 46 и 47. Частичное испарение питания может привести к дополнительному извлечению олефинов или может альтернативно использоваться для того, чтобы уменьшить требования к нагрузке ребойлера с тем, чтобы достичь извлечения олефинов, аналогичного процессам без подогревателя питания. Например, частичный испаритель может работать при условиях, достаточных для испарения от 5 до 95 мас.% диенов C5, содержащихся в питании, например от приблизительно 10 до приблизительно 50 мас.% диенов C5, содержащихся в питании.

Также было найдено, что извлечение олефинов может быть дополнительно улучшено путем ослабления требований к фракции 48 дистиллята. Например, позволяя верхней фракции содержать дополнительный циклопентен, можно уменьшить потери олефинов с кубовым продуктом для удовлетворения требований к концентрации циклопентена в дистилляте. Дополнительно к этому потери олефинов благодаря избыточному преобразованию в зонах 46, 47 катализатора из-за увеличенного среднего времени пребывания (более высоких коэффициенты дефлегмации и увеличенной рециркуляции желаемых олефинов через колонну) и т.д. также могут быть уменьшены. Верхняя фракция 48 может быть затем подана в делитель или сепаратор 62, как проиллюстрировано на фиг. 2, чтобы отделить часть циклопентена от верхнего продукта, формируя продуктовый поток 66 олефина C5, удовлетворяющий техническим условиям на циклопентен, и одновременно улучшая извлечение олефинов. Обогащенный циклопентеном поток 64 может быть затем возвращен обратно в блок 58 полного гидрирования, как показано на чертеже, или в блок 74 селективного гидрирования, когда он используется вместо блока 58 полного гидрирования.

В некоторых вариантах осуществления, таких как проиллюстрированный на фиг. 3, реакторная система 44 каталитической дистилляции может эксплуатироваться только с реакционной зоной, расположенной выше положения, в котором верхняя фракция 38 вводится в колонну. В колонне 44 содержащее олефины C5 питание одновременно фракционируется и селективно гидрируется. Легкие компоненты в содержащем олефины C5 питании проходят вверх по колонне, где ацетилены и диены могут реагировать с водородом с образованием дополнительных олефинов и парафинов перед извлечением в качестве фракции 48 дистиллята. Более тяжелые компоненты в содержащем олефины C5 питании опускаются вниз по колонне и извлекаются как тяжелая фракция 50.

Процесс, показанный на фиг. 3, может страдать потерями олефинов в отличие от процесса, показанного на фиг. 1, вследствие отсутствия гидрирования диенов, которое могло бы происходить в зоне 47 катализатора (см. фиг. 1). Однако, как было описано выше, частичное испарение питания, например, в подогревателе 41 питания (см. фиг. 3), использование блока селективного гидрирования неподвижного слоя после колонны 44 или такая работа колонны 44, чтобы увеличить скорость образования пара, поступающего в колонну 46, вместе с последующим удалением циклопентена в сепараторе 62, могут использоваться при желании для улучшения извлечения олефинов. Использование этих альтернатив может обеспечить средство для достижения хорошего извлечения олефинов с одновременным подавлением засорения, которое может произойти в нижней зоне 47 катализатора. Технико-экономический расчет для определения наилучшей системы может зависеть от типа используемой реакторной системы каталитической дистилляции, количества, типа и частоты замены катализатора в зоне 47 катализатора, а также от состава питания.

Сепаратор 36 LT/LP, описанный выше со ссылкой на фиг. 1, удаляет дициклопентадиен из смешанных углеводородов, подаваемых в реакторную систему 44 дистилляционной колонны. При более высоких температурах, таких как приблизительно 300°F (148, 9°C) или больше, дициклопентадиен может разлагаться обратно в циклопентадиен. Введение дициклопентадиена в реакторную систему 44 каталитической дистилляции таким образом обычно является нежелательным, поскольку дициклопентадиен может подвергаться воздействию относительно высоких температур в кубе колонны и разлагаться обратно в циклопентадиен, который, хотя и может впоследствии гидрироваться до циклопентена в колонне 44, заставляет дополнительные циклические олефины и диены подниматься вверх по колонне, что может привести к необходимости увеличения коэффициента флегмы для удовлетворения технических условий на дистиллят. Использование сепаратора 36 LT/LP позволяет избежать этого сценария.

Было найдено, что обратного разложения дициклопентадиена можно также избежать с помощью ограничения температуры ребойлера и времени пребывания в ребойлере колонны 44. Например, как проиллюстрировано на фиг. 4, выходной поток 34 реактора 32 димеризации может подаваться в реакторную систему 80 каталитической дистилляции, которая может иметь одну или более реакционных зон 86. В колонне 80 содержащее олефины C5 питание одновременно фракционируется и селективно гидрируется водородом, подаваемым через линию 82. Легкие компоненты в содержащем олефины C5 питании проходят вверх по колонне, где ацетилены и диены могут реагировать с водородом с образованием дополнительных олефинов и парафинов перед извлечением в качестве фракции 88 дистиллята. Более тяжелые компоненты в содержащем олефины C5 питании, включая дициклопентадиен и компоненты C6+,

опускаются вниз по колонне и извлекаются как тяжелая фракция 90.

Часть тяжелой фракции 90 может повторно кипятиваться и возвращаться в колонну с помощью ребойлера 91. Остающаяся часть тяжелой фракции может быть извлечена как кубовый продукт 92. Как было описано для фиг. 1-3, подогреватель питания может использоваться для увеличения потока паров диенов в зону 86 катализатора; при этом одним преимуществом является уменьшение нагрузки ребойлера. Дополнительно или в качестве альтернативы колонна может включать в себя промежуточный ребойлер 99. Боковой погон может быть извлечен из колонны 80 ниже положения подачи питания водорода 82 и питания 34 и выше главного ребойлера 91. Этот боковой погон может быть, по меньшей мере, частично испарен в промежуточном ребойлере 99 и возвращен в колонну 80. Количество промежуточных ребойлеров и их температуры должны быть достаточными для того, чтобы обеспечить желаемый поток пара в колонне при одновременном ограничении температуры промежуточных и главного ребойлеров, например до температуры меньше чем приблизительно 300°F (148,9°C), а также уменьшению или минимизации удержания жидкости в главном ребойлере. Таким образом, желаемый поток в колонне может быть поддержан при одновременном ограничении обратного разложения, происходящего в главном ребойлере.

Как недостаток, обычно активность катализатора гидрирования уменьшается при уменьшении температуры колонны. Промежуточные ребойлеры могут обеспечить средство для поддержания активности катализатора при одновременном ограничении обратного разложения дициклопентадиена. Дополнительно к этому такая конфигурация может обеспечить уменьшение капитальных и эксплуатационных затрат за счет устранения одного или более элементов оборудования, включая сепаратор LT/LP. Также было найдено, что полная нагрузка ребойлеров (промежуточных и главного) является примерно той же самой для того, чтобы удовлетворить техническим условиям на циклопентен в дистилляте.

Катализаторы, полезные в реакционной зоне (зонах) гидрирования, могут включать в себя металлы группы 8, такие как кобальт, никель, палладий или платина, по отдельности или в комбинации и/или металлы группы 1В, такие как медь, и/или другие металлы, такие как металлы группы 5А или группы 6А, такие как молибден или вольфрам, на подходящем носителе, таком как глинозем, кремнезем, диоксид титана, алюмосиликат, алюмотитанат, оксид титана-циркония и т.п. Обычно каталитические металлы обеспечиваются как оксиды металлов на экструдатах или сферах. Эти металлы могут быть в случае необходимости восстановлены перед использованием до формы гидрида или до других активных состояний, например, путем их обработки водородом.

Конкретный катализатор (катализаторы) и рабочие условия в реакционной зоне (зонах) гидрирования могут зависеть среди других переменных от конкретного используемого питания, содержащего олефины C₅, общей схемы потока (то есть от использования или неиспользования защитных слоев и т.д.), желаемого преобразования и селективности, а также допуска на изомеризацию в товарных продуктах, которая может происходить при условиях гидрирования. Типичные рабочие условия реакционной зоны гидрирования включают в себя температуру в диапазоне от 30 до 500°C и давление в пределах от 1 до 100 бар.

Цели всей системы могут включать в себя преобразование диенов в олефины, уменьшение содержания диенов до величины менее чем 500 мас. ч./млн, например менее чем 200 мас. ч./млн, а также минимизацию потерь ненасыщенных веществ, то есть преобразование олефинов в парафины. При объединении с последующим процессом обмена извлечение линейных олефинов может рассматриваться как более важное, чем извлечение изоолефинов, потому что в последующем блоке обмена один моль линейных олефинов C₅ теоретически может произвести три моля пропилена, в то время как один моль разветвленных олефинов C₅ может произвести только один моль пропилена.

Было найдено, что в дополнение к управлению рабочими параметрами реакторной системы каталитической дистилляции катализатор, используемый в каждой соответствующей реакционной зоне, может оказывать влияние на общую эффективность системы по достижению целей уменьшения содержания диенов и максимизации извлечения олефинов. В частности, было найдено, что система катализатора, использующая комбинацию палладиевого и никелевого катализаторов, может обеспечить достаточную активность и селективность для достижения цели уменьшения содержания диенов при очень высоком извлечении олефинов.

В некоторых вариантах осуществления система катализатора разделяется на три реакционные зоны. Первая реакционная зона, расположенная ниже места подачи смешанных углеводородов C₅, содержит катализатор на основе никеля. Вторая реакционная зона, расположенная выше места подачи смешанных углеводородов C₅, также содержит катализатор на основе никеля. Третья реакционная зона располагается выше второй реакционной зоны и содержит катализатор на основе палладия.

Было найдено, что в дополнение к достижению вышеупомянутых целей описанные в настоящем документе системы палладиевого и никелевого катализаторов являются чрезвычайно надежными и сохраняют активность и селективность в течение длительного времени. Как будет понятно специалисту в данной области техники, затраты и время простоя, связанные с заменой катализаторов в реакторной системе каталитической дистилляции, отличаются от реакторов неподвижного слоя, и, таким образом, надежность описанных в настоящем документе систем катализатора дает значительную выгоду.

На фиг. 5 иллюстрируется реакторная система каталитической дистилляции для производства олефинов C5, включающая в себя систему катализатора в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Содержащий олефины C5 поток 10, такой как было описано выше и содержащий линейные пентены, диены, ацетилены, циклопентан и циклопентен, и водородный поток 12 могут подаваться в реакторную систему 14 каталитической дистилляции.

Реакторная система 14 каталитической дистилляции может включать в себя две или более реакционных зоны выше уровня ввода исходного потока углеводородов C5 и/или одну или более реакционных зон ниже уровня ввода исходного потока углеводородов C5. Реакционные зоны, расположенные ниже уровня ввода питания, содержат катализатор на основе никеля. Одна или более самых нижних реакционных зон, расположенных выше уровня ввода питания, также содержат катализатор на основе никеля. Одна или более самых верхних реакционных зон, расположенных выше уровня ввода питания, содержат катализатор на основе палладия.

Как показано на чертеже, реакторная система 14 каталитической дистилляции включает в себя две реакционные зоны 16, 17, расположенные выше уровня ввода исходного потока углеводородов C5, и одну реакционную зону 18, расположенную ниже уровня ввода исходного потока углеводородов C5. Реакционные зоны 17 и 18 содержат катализатор на основе никеля, а реакционная зона 16 содержит катализатор на основе палладия. Водород 12 может вводиться в колонну ниже самой нижней реакционной зоны, зоны 18 или может подаваться распределенно ниже двух или более из реакционных зон.

В реакторной системе 14 каталитической дистилляции ацетилены и диены, присутствующие в питании C5, селективно гидрируются на никелевом и палладиевом катализаторах гидрирования, преобразуясь в олефины. Одновременно с селективным гидрированием питание C5 фракционируется на фракцию дистиллята 20, включающую в себя олефины, и тяжелую фракцию 22, включающую в себя более тяжелые или более высококипящие компоненты питания, такие как непрореагировавшие диены, а также циклопентен и циклопентан.

Часть тяжелой фракции 22 может испаряться в ребойлере 23 и возвращаться в колонну 14, а оставшаяся часть тяжелой фракции 22 может быть извлечена в качестве кубового продукта 24. Верхняя фракция 20 может конденсироваться, при этом часть сконденсированного дистиллята возвращается в колонну 14 в качестве флегмы, а оставшаяся часть извлекается как продуктовая фракция 25.

Катализатор на основе никеля может включать в себя от приблизительно 1 до приблизительно 40 мас.% никеля или от приблизительно 2 до приблизительно 60 мас.% оксида никеля на носителе. Например, полезные катализаторы на основе никеля могут иметь от приблизительно 3 до приблизительно 40 мас.% никеля, например от приблизительно 5, 7,5, 10 или 12,5 мас.% до приблизительно 17,5, 20, 22,5 или 25 мас.% никеля, где любой нижний предел может комбинироваться с любым верхним пределом. Никель может быть расположен на любом подходящем носителе, таком как кремнезем, диоксид титана, глинозем, глины или кизельгур и т.д. В некоторых вариантах осуществления катализаторы могут быть сформированы как экструдат, например в форме таблеток или сфер, имеющих номинальный размер в диапазоне от приблизительно 0,25 до приблизительно 5 мм, например от приблизительно 0,5 до приблизительно 2,5 мм. Катализаторы на основе никеля могут иметь площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 м²/г, например от приблизительно 40 до приблизительно 300 м²/г в некоторых вариантах осуществления и от приблизительно 60 до приблизительно 240 м²/г в других вариантах осуществления, и могут иметь объем порового пространства в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,8 мл/г, например от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,7 мл/г в некоторых вариантах осуществления и от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,65 мл/г в других вариантах осуществления.

Катализатор на основе палладия может включать в себя от приблизительно 0,1 до приблизительно 3 мас.% палладия, и этот катализатор может иметь оксидную форму. Например, полезные катализаторы на основе палладия могут иметь от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,5 мас.% палладия, например от приблизительно 0,15, 0,2, 0,25 или 0,3 мас.% до приблизительно 0,6, 0,7, 0,8 или 1,0 мас.% палладия, где любой нижний предел может комбинироваться с любым верхним пределом. Палладий может быть расположен на любом подходящем носителе, таком как кремнезем, диоксид титана, глинозем, глины или кизельгур и т.д. В некоторых вариантах осуществления катализаторы могут быть сформированы как экструдат, например в форме таблеток или сфер, имеющих номинальный размер в диапазоне от приблизительно 0,25 до приблизительно 5 мм, например от приблизительно 1,0 до приблизительно 4,0 мм. Катализаторы на основе палладия могут иметь площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 600 м²/г и могут иметь объем порового пространства в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,0 мл/г в различных вариантах осуществления.

Было найдено, что вышеописанные системы катализаторов, включая катализаторы на основе никеля и на основе палладия, являются полезными для достижения высокого коэффициента преобразования диенов и высокого коэффициента извлечения олефинов. Например, коэффициент преобразования диенов может быть больше чем 98 мас.% в некоторых вариантах осуществления; больше чем 99 мас.% в других вариантах осуществления и больше чем 99,5 мас.% в еще одних вариантах осуществления. Извлечение линейных ненасыщенных соединений, определяемое как количество молей линейных олефинов C5 в

дистилляте, деленное на количество молей линейных олефинов C5 и диенов в потоке смешанных углеводородов, может составлять больше чем 90 мас.% в некоторых вариантах осуществления; больше чем 92,5 мас.% в других вариантах осуществления; больше чем 95 мас.% в других вариантах осуществления и больше чем 97,5 мас.% в еще одних вариантах осуществления. Также возможно извлечение разветвленных ненасыщенных соединений в количестве больше чем 90, 91 или 92 мас.%.

Многие из ссылок, отмеченных выше, указывают, что катализаторы на основе никеля имеют недостаточную селективность, а также короткий срок службы катализатора. Однако в дополнение к отмеченной выше высокой селективности с помощью экспериментов, которые показали отсутствие значительных потерь активности или селективности более чем за год непрерывной работы, было найдено, что вышеописанная система катализаторов, полезная в вариантах осуществления настоящего изобретения, является весьма устойчивой. В целом, уникальная комбинация и конфигурация реакторных систем каталитической дистилляции и систем катализаторов, описанных в настоящем документе, могут обеспечить превосходную селективность к олефинам C5 и стабильность катализатора.

Что касается катализаторов на основе никеля, многие из приведенных выше ссылок предполагают, что для достижения желаемой активности и селективности требуется стадия сульфидирования. В отличие от этого было найдено, что стадия сульфидирования не является необходимой, и процессы в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения могут выполняться без сульфидирования катализаторов на основе никеля, достигая при этом очень высоких коэффициентов преобразования диенов и извлечения олефинов.

В некоторых вариантах осуществления температуры реакционной зоны гидрирования могут находиться внутри диапазона от приблизительно 30 до приблизительно 300°C. В других вариантах осуществления температуры реакционной зоны гидрирования могут находиться внутри диапазона от приблизительно 40 до приблизительно 250°C; от приблизительно 50 до приблизительно 200°C в других вариантах осуществления и в диапазоне от приблизительно 75 до приблизительно 175°C в еще одних вариантах осуществления. В тех вариантах осуществления, в которых предусматриваются верхняя и нижняя реакционные зоны, температура в нижнем слое будет больше, чем температура верхнего слоя, причем обе они входят в вышеуказанные диапазоны. Температуры верха и низа колонны могут быть больше или меньше, чем вышеуказанные температуры, обозначенные выше, при этом куб функционирует при температуре около интервала температур кипения тяжелых компонентов питания при давлении колонны, а дефлегматор функционирует при температуре около интервала температур кипения легких компонентов питания и продуктов реакции при давлении колонны.

После селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений и отделения линейных и разветвленных пентенов от циклопентена получаемый содержащий олефины C5 продукт может быть подан в реактор обмена для производства пропилена. Например, линейные пентены могут реагировать с этиленом в присутствии катализатора реакции обмена или комбинированного катализатора реакции обмена/изомеризации для получения пропилена. Когда линейные пентены подаются в обычный реактор обмена, могут происходить следующие реакции:

- (a) 1-пентен→2-пентен (изомеризация);
- (b) 2-пентен+этилен→1-бутен+пропилен (реакция обмена);
- (c) 1-бутен→2-бутен (изомеризация);
- (d) 2-бутен+этилен→2-пропилен (реакция обмена).

1-пентен изомеризуется в 2-пентен. Реакция обмена 1-пентена с этиленом является непродуктивной (продукты являются теми же самыми, что и исходные реагенты). Таким образом, полная реакция линейных олефинов C5 может быть записана как

1 линейный пентен+2 этилен→3 пропилен.

Таким образом, интересующие первичные олефины при последующем выполнении реакции обмена являются линейными пентенами. Разветвленные пентены дают 1 моль пропилена на моль.

Продукты реакции обмена, включая непрореагировавший этилен, пропилен, бутены и непрореагировавшие пентены, могут быть затем извлечены и направлены в зону разделения, которая может включать в себя одну или более дистилляционных колонн и/или колонн экстрактивной дистилляции для разделения выходного потока реактора обмена на различные желаемые фракции, которые могут включать в себя фракцию этилена, фракцию пропилена, фракцию бутена и/или пентена, а также тяжелую фракцию. Фракция этилена и фракция (фракции) бутена/пентена могут быть возвращены в реакционную зону реакции обмена для непрерывного производства пропилена.

Катализаторы, полезные в реакторе обмена, могут включать в себя любой известный катализатор реакции обмена, включая оксиды металлов группы VIA и группы VIIA на носителях. Носители катализатора могут иметь любой тип и могут включать в себя глинозем, кремнезем, их смеси, диоксид циркония и цеолиты. В дополнение к катализатору реакции обмена катализатор, содержащийся в реакторе обмена, может включать в себя катализатор изомеризации двойной связи, такой как оксид магния или оксид кальция, для преобразования 1-бутена и 1-пентена в 2-бутен и 2-пентен, обеспечивая тем самым увеличенное производство пропилена посредством реакции обмена с этиленом. В некоторых вариантах осу-

ществления этот катализатор может включать в себя ускоритель для уменьшения кислотности; например щелочной металл (натрий, калий или литий), цезий, редкоземельный металл и т.д. В некоторых вариантах осуществления катализатор реакции обмена или смешанный катализатор реакции обмена/изомеризации двойной связи может включать в себя катализаторы, описанные, например, в патентных документах US 20110021858 или US 20100056839.

Реактор обмена может работать при давлении от 1 до 40 бар в некоторых вариантах осуществления и от 5 до 15 бар в других вариантах осуществления. Реактор обмена может работать таким образом, чтобы температура реакции находилась внутри диапазона от приблизительно 50 до приблизительно 600°C; внутри диапазона от приблизительно 200 до приблизительно 450°C в других вариантах осуществления и от приблизительно 250 до приблизительно 400°C в еще одних вариантах осуществления. Реакция обмена может выполняться при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 200 в некоторых вариантах осуществления и от приблизительно 6 до приблизительно 40 в других вариантах осуществления. Эта реакция может выполняться в жидкой фазе или в газовой фазе в зависимости от структуры и молекулярной массы олефина (олефинов) путем контакта олефина (олефинов) с катализатором реакции обмена. Если эта реакция выполняется в жидкой фазе, могут использоваться растворители или разбавители для реакции, такие как алифатические насыщенные углеводороды, например пентаны, гексаны, циклогексаны, додеканы, и ароматические углеводороды, такие как бензол и толуол, также являются подходящими. Если реакция выполняется в газовой фазе, могут присутствовать разбавители, такие как насыщенные алифатические углеводороды, например метан, этан, и/или, по существу, инертные газы, такие как азот и аргон. Для высокого выхода продукта реакция может проводиться в отсутствие значительных количеств дезактивирующих материалов, таких как вода и кислород.

Примеры 1-3.

Моделирование проводилось для сравнения характеристик систем для селективного гидрирования потока углеводородов C5 в соответствии с различными вариантами осуществления настоящего изобретения. Моделирование выполнялось в системе ASPEN PLUS 7.2 (производства компании Aspen Technology, Inc., г. Берлингтон, штат Массачусетс).

Пример 1.

В этом примере моделируется процесс, аналогичный проиллюстрированному на фиг. 1. При моделировании предполагается, что диены и ацетилены селективно гидрируются в олефины в реакторной системе каталитической дистилляции, и все олефины насыщаются до алканов в блоке полного гидрирования. Условия процесса были следующими:

Таблица 2
Условия процесса для примера 1

№ примера	1
Нагреватель (32)	
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	150 (1034,2)
Температура, °F (°C)	230 (110)
Преобразование циклопентадиена	94%
Колонна LT/LP (36)	
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	29,7 (204,8)
Кол-во ступеней в колонне	30
Температура конденсатора, °F (°C)	136,7 (58,2)
Температура ребойлера, °F (°C)	246,6 (119,2)
Ступень подачи питания	14
Тиофен в дистилляте, частей на миллион	0
Вензол в дистилляте, мас. %	0,5 мас. %
Извлечение олефина C5, %	100%
Колонна C5CDHYDRO (44)	
Кол-во ступеней в колонне	102
Ступень подачи C5	42
Ступень подачи H2	60
Ступени реакционной зоны	30-40 43-50
Циклопентен в дистилляте, мас. %	0,5%
Извлечение линейного олефина, %	84,79%
Полное извлечение олефина, %	82,07%
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	135 (930,8)
Массовый коэффициент дефлегмации	11,94
Нагрузка ребойлера, ВТЕ/час	1,37e+7
Молярное отношение кубового остатка к питанию	0,555
Парциальное давление H2, фунт на кв. дюйм (кПа)	15,2 (104,8)
Блок полного гидрирования (58)	
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	260 (1792,6)

кПа)	
Температура, °F (°C)	230 (110)
Парциальное давление H ₂ , фунт на кв. дюйм (кПа)	181 (1248,0)
Молярное отношение рециркулята к питанию	1,23

Смоделированный материальный баланс для примера 1 показан в табл.3.

Таблица 3

Поток	30	34	38	40	54	60	48	52	Потери на выбросы
Массовый расход, фунт/час									
Углеводороды C ₄	46,29	46,29	46,29	0,00	0,00	0,00	26,70	0,00	19,58
Н-ПЕНТАН	576,77	576,77	576,76	0,01	31,95		660,40	7,50	64,85
2-МЕТИЛБУТАН	641,04	641,04	641,04	0,00	0,00	229,21	754,06	0,00	116,19
ЦИКЛОПЕНТАН	89,64	89,64	83,74	5,91	4021,15	4881,17	0,55	943,23	0,03
ЦИКЛОПЕНТЕН	651,19	651,19	645,16	6,02	835,30	0,00	26,02	195,94	1,93
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	6718,23	403,09	401,76	1,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,00	5844,86	0,00	6	5844,86	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ПЕНТЕН	719,41	719,41	719,40	0,01	0,02	0,00	633,63	0,00	85,75
ЦИС-2-ПЕНТЕН	118,40	118,40	118,38	0,02	76,62	0,00	573,88	17,97	53,88
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	193,38	193,38	193,35	0,03	74,98	0,00	1306,09	17,59	125,32
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	448,22	448,22	448,21	0,01	0,04	0,00	396,34	0,01	51,82
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	0,00	0,00	0,00	0,00	222,76	0,00	1029,58	52,25	84,50
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	60,89	60,89	60,89	0,00	0,00	0,00	49,66	0,00	11,23
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	1834,04	1349,42	1349,16	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	591,99	591,99	586,62	5,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	940,42	940,42	935,61	4,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,4-ПЕНТАДИЕН	347,86	347,86	347,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2-ПЕНТАДИЕН	9,02	9,02	8,91	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
БЕНЗОЛ	19148,88	19148,88	39,51	19109,37	32,00	0,00	0,00	7,51	0,00
Углеводороды C ₆	22864,32	23819,21	697,91	23121,31	3168,05	3213,22	0,00	743,12	0,00
ВОДОРОД	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,34	1,00	0,00	442,53
Суммарный поток	55999,99	55999,99	7900,56	48099,43	8462,88	8562,88	5457,90	1985,12	1057,61

Пример 2.

В этом примере моделируется процесс, аналогичный проиллюстрированному на фиг. 2 и 3 (пример 2А - подогреватель питания отсутствует; пример 2В - с подогревателем питания; пример 2С - с колонной удаления циклопентена). При моделировании предполагается, что диены и ацетилены селективно гидрируются в олефины в реакторной системе каталитической дистилляции, и все олефины насыщаются до алканов в блоке полного гидрирования. Условия процесса были следующими:

Таблица 4

Условия моделирования для примеров 2А, 2В и 2С

Номер случая	2А	2В	2С
Нагреватель (32)			
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	150 (1034,2)	150 (1034,2)	150 (1034,2)
Температура, °F (°C)	230 (110)	230 (110)	230 (110)
Преобразование циклопентадиена	94%	94%	94%
Колонна LT/LP (36)			
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	29,7 (204,8)	29,7 (204,8)	29,7 (204,8)
Кол-во ступеней в колонне	30	30	30
Температура конденсатора, °F (°C)	136,7 (58,2)	136,7 (58,2)	136,7 (58,2)
Температура ребойлера, °F (°C)	246,6 (119,2)	246,6 (119,2)	246,6 (119,2)
Степень подачи питания	14	14	14
Тиофен в дистилляте, частей на миллион	0	0	0
Бензол в дистилляте, мас.%	0,5 мас.%	0,5 мас.%	0,5 мас.%
Извлечение олефина C5, %	100%	100%	100%
Подогреватель питания (41)			
Тепловая нагрузка тепла, BTE/час	0	1,22e+6 (35% паровой фракции)	
Колонна C5CDHYDRO (44)			
Кол-во ступеней в колонне	102	102	52
Степень подачи C5	42	42	22
Степень подачи H2	60	60	40
Реакционная зона	30-40	30-40	10-20
Циклопентен в дистилляте, мас.%	0,5%	0,5%	11,8%
Извлечение линейного олефина, %	74,63%	75,74%	82,40%
Полное извлечение олефина, %	81,02%	81,09%	84,15%
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	135 (930,8)	135 (930,8)	135 (930,8)
Массовый коэффициент дефлегмации	17,72	14,16	6,08
Нагрузка ребойлера, BTE/час	2,32e+7	1,70e+7	7,21e+6
Молярное отношение кубового остатка к питанию	0,569	0,570	
Парциальное давление H2, фунт на кв.дюйм (кПа)	10,5 (72,4)	12,9 (88,9)	12,9(88,9)
Блок полного гидрирования (58)			
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	260 (1792,6)	260(1792,6)	260(1792,6)
Температура, °F (°C)	230 (110)	230 (110)	230 (110)
Парциальное давление H2, фунт на кв.дюйм (кПа)	181 (1248,0)	181 (1248,0)	179 (1234,2)
Молярное отношение рециркулята к питанию	1,18	1,17	1,0
Колонна удаления циклопентена (62)			
Кол-во ступеней в колонне			65
Степень подачи питания			40
Циклопентен в дистилляте, мас.%			0,5%
Нагрузка ребойлера, BTE/час			1,48e+7
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)			74,7 (515,0)

Смоделированный материальный баланс для примеров 2А, 2В и 2С показан в табл.5, 6 и 7 соответственно.

Таблица 5

Пример 2А

Поток	30	34	38	40	54	60	48	52	Потери на выбросы
Массовый расход, фунт/час									
Углеводороды C4	46,29	46,29	46,29	0,00	0,00	0,00	26,64	0,00	19,65
Н-ПЕНТАН	576,77	576,77	576,76	0,01	0,14	428,65	914,79	0,03	90,46
2-МЕТИЛБУТАН	641,04	641,04	641,04	0,00	0,00	1,31	556,10	0,00	86,25
ЦИКЛОПЕНТАН	89,64	89,64	83,74	5,91	4021,80	4881,6	0,28	943,38	0,02
ЦИКЛОПЕНТЕН	651,19	651,19	645,16	6,02	831,41	0,00	26,14	195,02	1,95
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	6718,23	403,09	401,76	1,33	3,65	0,00	0,00	0,86	0,00
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,00	5844,86	0,00	5844,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ПЕНТЕН	719,41	719,41	719,40	0,01	0,00	0,00	633,12	0,00	86,28
ЦИС-2-ПЕНТЕН	118,40	118,40	118,38	0,02	0,34	0,00	464,96	0,08	43,98
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	193,38	193,38	193,35	0,03	0,29	0,00	1115,31	0,07	107,82
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	448,22	448,22	448,21	0,01	0,00	0,00	396,07	0,00	52,14
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00	1281,56	0,25	105,95
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	60,89	60,89	60,89	0,00	0,00	0,00	49,60	0,00	11,29
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	1834,04	1349,42	1349,16	0,26	0,18	0,00	0,01	0,04	0,00
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	591,99	591,99	586,62	5,37	167,56	0,00	0,00	39,31	0,00
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	940,42	940,42	935,61	4,81	233,74	0,00	0,00	54,83	0,00
1,4-ПЕНТАДИЕН	347,86	347,86	347,86	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
1,2-ПЕНТАДИЕН	9,02	9,02	8,91	0,11	2,64	0,00	0,00	0,62	0,00
БЕНЗОЛ	19148,88	19148,88	39,51	7	19109,3	32,00	0,00	0,00	7,51
Углеводороды C6	22864,32	23819,21	697,91	23121,31	3168,02	3213,22	0,00	743,12	0,00
ВОДОРОД	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,01	1,00	0,00	444,12
Суммарный поток	56000,0	56000,0	7900,6	48099,4	8462,9	8562,9	5465,6	1985,1	1049,9

Таблица 6

Пример 2В

Поток	30	34	38	40	54	60	48	52	Потери на выбросы
Массовый расход, фунт/час									
Углеводороды C4	46,29	46,29	46,29	0,00	0,00	0,00	26,64	0,00	19,64
Н-ПЕНТАН	576,77	576,77	576,76	0,01	3,37	401,96	886,89	0,79	87,65
2-МЕТИЛБУТАН	641,04	641,04	641,04	0,00	0,00	27,91	579,18	0,00	89,78
ЦИКЛОПЕНТАН	89,64	89,64	83,74	5,91	4021,01	4880,92	0,47	943,20	0,03
ЦИКЛОПЕНТЕН	651,19	651,19	645,16	6,02	820,41	0,00	26,13	192,44	1,95
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	6718,23	403,09	401,76	1,33	14,35	0,00	0,00	3,37	0,00
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,00	5844,86	0,00	5844,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ПЕНТЕН	719,41	719,41	719,40	0,01	0,00	0,00	633,16	0,00	86,24
ЦИС-2-ПЕНТЕН	118,40	118,40	118,38	0,02	6,46	0,00	480,61	1,51	45,43
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	193,38	193,38	193,35	0,03	5,63	0,00	1132,54	1,32	109,42
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	448,22	448,22	448,21	0,01	0,00	0,00	396,09	0,00	52,12
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	0,00	0,00	0,00	0,00	24,40	0,00	1252,13	5,72	103,46
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	60,89	60,89	60,89	0,00	0,00	0,00	49,61	0,00	11,28

2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	1834,04	1349,42	1349,16	0,26	2,66	0,00	0,00	0,62	0,00
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	591,99	591,99	586,62	5,37	148,17	0,00	0,00	34,76	0,00
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	940,42	940,42	935,61	4,81	214,08	0,00	0,00	50,22	0,00
1,4-ПЕНТАДИЕН	347,86	347,86	347,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2-ПЕНТАДИЕН	9,02	9,02	8,91	0,11	2,32	0,00	0,00	0,54	0,00
БЕНЗОЛ	19148,88	19148,88	39,51	19109,37	32,00	0,00	0,00	7,51	0,00
Углеводороды С6	22864,32	23819,21	697,91	23121,31	3168,03	3213,22	0,00	743,12	0,00
ВОДОРОД	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,87	1,00	0,00	444,03
Суммарный поток	56000,0	56000,0	7900,64	48099,4	8462,9	8562,9	5464,5	1985,1	1051,0

Таблица 7

Пример 2С

Поток	30	34	38	40	54	60	48	52	66	64
Массовый расход, фунт/час										
Углеводороды С4	46,29	46,29	46,29	0,00	0,00	0,00	46,29	0,00	46,29	0,00
Н-ПЕНТАН	576,77	576,77	576,76	0,01	11,84	272,33	847,80	1,35	834,55	13,25
2-МЕТИЛУТАН	641,04	641,04	641,04	0,00	0,03	103,99	745,01	0,01	744,98	0,03
ЦИКЛОПЕНТАН	89,64	89,64	83,74	5,91	4043,13	4901,37	936,25	4048,89	0,06	936,19
ЦИКЛОПЕНТЕН	651,19	651,19	645,16	6,03	825,41	0,00	832,29	216,81	31,40	800,89
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	6718,23	403,09	401,76	1,33	7,93	0,00	0,00	9,77	0,00	0,00
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,00	5844,86	0,00	5844,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ПЕНТЕН	719,41	719,41	719,40	0,01	0,13	0,00	719,36	0,04	719,24	0,12
ЦИС-2-	118,40	118,40	118,38	0,02	19,99	0,00	610,79	1,21	587,23	44,40
ПЕНТЕН									35	
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	193,38	193,38	193,35	0,03	26,40	0,00	1377,76	1,72	1346,94	30,82
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	448,22	448,22	448,21	0,01	0,15	0,00	448,17	0,05	448,03	0,14
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	0,00	0,00	0,00	0,00	97,30	0,00	1382,80	1,85	1264,67	118,12
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	60,89	60,89	60,89	0,00	0,00	0,00	60,89	0,00	60,89	0,00
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	1834,04	1349,42	1349,16	0,26	3,50	0,00	0,00	4,32	0,00	0,00
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	591,99	591,99	586,62	5,37	86,93	0,00	0,00	107,18	0,00	0,00
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	940,42	940,42	935,61	4,81	112,34	0,00	0,00	138,51	0,00	0,00
1,4-ПЕНТАДИЕН	347,86	347,86	347,86	0,00	0,05	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00
1,2-ПЕНТАДИЕН	9,02	9,02	8,91	0,11	1,44	0,00	0,00	1,77	0,00	0,00
БЕНЗОЛ	19148,88	19148,88	39,51	19109,37	32,05	0,00	0,00	39,51	0,00	0,00
Углеводороды С6	22864,32	23819,21	698,94	23120,28	3194,30	3239,57	11,55	3926,94	0,00	11,55
ВОДОРОД	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	45,64	195,59	0,00	59	0,00
Суммарный поток	55999,99	55999,99	7901,59	48098,41	8462,90	8562,90	8214,55	8500,00	6280,00	1934,56

Сравнивая пример 1 и пример 2А, можно увидеть из табл. 2 и 4, что при добавлении некоторого количества катализаторов ниже места питания в примере 1 требуется намного более низкий коэффициент дефлегмации/нагрузка на ребойлер. Требуемая нагрузка на ребойлер реакторной системы каталитической дистилляции составляет $2,32e+7$ БТЕ/ч для примера 2А, в то время как требуемая нагрузка на ребойлер составляет $1,37e+7$ БТЕ/ч для примера 1. Без привязки к какой-либо конкретной теории причиной этого может быть то, что линейные диены С5 (например, цис-1,3-пентадиен и 1-транс-3-пентадиен) являются более тяжелыми, чем линейные олефины С5. Следовательно, некоторая часть диенов будет опускаться к ребойлеру и выводиться с кубовым потоком для примера 2А. В примере 2А потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена с кубовым потоком составляет 206,87 фунт/ч (93,83 кг/ч) и 288,57 фунт/ч (130,89 кг/ч) соответственно, в то время как в примере 1 потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена составляет 0 фунт/ч (0 кг/ч) (при моделировании принималось полное преобразование), как показано в табл. 3 и 5.

При сравнении примеров 2А и 2С относительно использования колонны удаления циклопентена можно увидеть из табл. 2, что для реакторной системы каталитической дистилляции требуется намного более короткая колонна и более низкий коэффициент дефлегмации/нагрузка на ребойлер. Требуемая на-

грузка на ребойлер составляет $2,32 \times 10^7$ БТЕ/ч для примера 2А, в то время как требуемая нагрузка на ребойлер составляет $7,21 \times 10^6$ БТЕ/ч для примера 2С. В примере 2А потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена с кубовым потоком составляет 206,87 фунт/ч (93,83 кг/ч) и 288,57 фунт/ч (130,89 кг/ч) соответственно, в то время как в примере 2С потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена составляет 107,18 фунт/ч (48,62 кг/ч) и 138,51 фунт/ч (62,82 кг/ч) (см. табл. 5 и 7).

При сравнении примеров 2А и 2В относительно использования подогревателя питания из примера 2А можно увидеть, что этот процесс может успешно использоваться для обработки потока углеводородов С5 из установки парового крекинга и стыковки с последующим блоком реакции обмена. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что добавление небольшого подогревателя в поток питания (пример 2В) может привести к реальному снижению коэффициента дефлегмации или нагрузки на ребойлер реакторной системы каталитической дистилляции. Требуемая нагрузка на ребойлер составляет $2,32 \times 10^7$ БТЕ/ч для примера 2А без предварительного подогревателя питания, в то время как требуемая нагрузка на ребойлер составляет $1,70 \times 10^7$ БТЕ/ч для примера 2В с небольшим предварительным подогревателем питания ($1,22 \times 10^6$ БТЕ/ч). Без привязки к какой-либо конкретной теории причиной этого может быть то, что линейные диены С5 (например, цис-1,3-пентадиен и 1-транс-3-пентадиен) являются более тяжелыми, чем линейные олефины С5. Следовательно, некоторая часть диенов будет опускаться к ребойлеру и выводиться с кубовым потоком. В примере 2А потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена с кубовым потоком составляет 206,87 фунт/ч (93,83 кг/ч) и 288,57 фунт/ч (130,89 кг/ч) соответственно, в то время как в примере 2В потеря цис-1,3-пентадиена и 1-транс-3-пентадиена составляет 182,93 фунт/ч (82,98 кг/ч) и 264,3 фунт/ч (119,9 кг/ч) соответственно (см. табл. 5 и 6). За счет предварительного испарения потока диенов С5 большее количество диенов С5 будет подниматься в реакционную зону и гидрироваться в ценные линейные олефины С5. Следовательно, при аналогичном коэффициенте извлечения линейных олефинов С5 коэффициент дефлегмации колонны/нагрузка на ребойлер может быть существенно уменьшен за счет добавления подогревателя для предварительного испарения входящего потока диенов С5.

Пример 3.

Селективное гидрирование диенов С5 из установки парового крекинга на палладиевом катализаторе (приблизительно 0,6 мас.% палладия на носителе из глинозема) и катализаторе на основе никеля (33,3 мас.% никеля на носителе) было изучено в пилотной установке. Цель экспериментов с пилотной установкой состояла в том, чтобы уменьшить содержание диенов с очень высоких уровней до очень низкого уровня, минимизируя при этом потери ненасыщенных соединений. В частности, извлечение линейных олефинов рассматривалось как более важное, чем извлечение изоолефинов; в последующем блоке обмена один моль линейных олефинов С5 теоретически может произвести три моля пропилена, в то время как один моль разветвленного олефина С5 может произвести только один моль пропилена. Упрощенная технологическая схема используемой конфигурации пилотной установки проиллюстрирована на фиг. 6 и 7 аналогично полному варианту осуществления, показанному на фиг. 1.

Как показано на фиг. 6, очистка потока углеводородов С5 выполнялась путем подачи пиробензина 100 и потока 102 циклопентана в дистилляционную колонну 104. Колонна 104 была полностью заполнена суперколлецами Рашига. Ароматические соединения и углеводороды С6+ отделялись как кубовый продукт 106, в то время как углеводороды С5 извлекались с верхним потоком 108. Верхний продуктовый поток затем использовался в качестве питания для реакторных систем каталитической дистилляции, описанных ниже со ссылкой на фиг. 7.

Реакторная система 200 каталитической дистилляции, показанная на фиг. 7, включает в себя реакторную систему 200 дистилляционной колонны, разделенную на отпарную секцию 201 и ректифицирующую секцию 202. Отпарная секция 201 (ниже уровня ввода питания 108) включает в себя одну реакционную зону 204, содержащую катализатор селективного гидрирования, а ректифицирующая секция (выше уровня ввода питания 108) включает в себя две реакционные зоны 206, 208, содержащие катализатор селективного гидрирования. Реакционные зоны 204 и 206 содержат катализатор на основе никеля, а реакционная зона 208 содержит катализатор на основе палладия. Водород 210, 212 вводится ниже реакционных зон 204, 206 соответственно. Диены в питании 108 преобразуются внутри колонны 200 в олефины и извлекаются с продуктовым потоком дистиллята 216. Зоны 206, 208 катализатора выше ввода питания использовались для преобразования легких диенов, таких как изопрен и циклопентадиен. Более тяжелые линейные диены опускались вниз и реагировали в зоне 204 катализатора с тем, чтобы предотвратить значительную потерю выхода с кубовым продуктом 218. Ректифицирующая секция 202 была загружена сверху 8 футами суперколец Рашига, а затем еще 14 футами палладиевого катализатора и 7 футами никелевого катализатора. Отпарная секция 201 была заполнена сверху 6 футами суперколец Рашига, а затем еще 7 футами никелевого катализатора и 18 футами суперколец Рашига.

Тестовые условия для экспериментов с пилотной установкой и результаты этих экспериментов иллюстрируются данными, представленными ниже в табл. 8-13.

Таблица 8

Условия в колонне 104

Условия/Измерения	1	2	3	4
Давление (фунт/кв. дюйм изб. (кПа изб.))	40 (275,8)	40 (275,8)	40 (275,8)	40 (275,8)
Температура ребойлера, °F (°C)	310,9 (154,94)	310,8 (154,89)	311,6 (155,33)	310,6 (154,78)
Температура конденсатора, °F (°C)	83,9 (28,83)	85,4 (29,67)	88 (31,1)	83,8 (28,78)
Скорость подачи смешанных углеводородов C5 (фунт/час (кг/час))	60 (27,2)	60 (27,2)	60 (27,2)	60 (27,2)
Скорость подачи циклопентана (фунт/час (кг/час))	10 (4,5)	10 (4,5)	10 (4,5)	10 (4,5)
Скорость отбора дистиллята (фунт/час (кг/час))	17,9 (8,1)	18 (8,1)	18 (8,1)	18 (8,1)

Таблица 9

Условия в колонне 200

Условия/Измерения	1	2	3	4
Давление (фунт/кв. дюйм изб. (кПа изб.))	70 (482,6)	70 (482,6)	70 (482,6)	70 (482,6)
Температура ребойлера, °F (°C)	246,5 (119,22)	246,3 (119,06)	246 (118,9)	246,4 (119,11)
Температура конденсатора, °F (°C)	212,9 (100,5)	212,6 (100,3)	212,1 (100,1)	212,4 (100,2)
Скорость подачи смешанных углеводородов C5 (фунт/час (кг/час))	17,9 (8,1)	18 (8,16)	18 (8,16)	18 (8,16)
Скорость отбора дистиллята (фунт/час (кг/час))	7 (3,18)	7,07 (3,21)	7,06 (3,20)	6,96 (3,16)
Подача H2 в колонну 201 (станд. куб. фут/час (норм. куб. метр/час))	35,17 (0,9959)	35,16 (0,9956)	35,16 (0,9956)	35,16 (0,9956)
Подача H2 в колонну 202 (станд. куб. фут/час (норм. куб. метр/час))	5,09 (0,144)	5,09 (0,144)	5,09 (0,144)	5,09 (0,144)

Таблица 10

Состав питания колонны 200

Условия/Измерения	1	2	3	4
n-пентан	3,86 5	3,78 7	3,78 7	3,78 7
Изопентан	3,06 7	3,00 2	3,00 2	3,00 2
Циклопентан	50,8 77	50,4 63	50,4 63	50,4 63
Циклопентен	3,76 9	3,76 3	3,76 3	3,76 3
Циклопентадиен	3,62	3,62 1	3,62 1	3,62 1
Дициклопентадиен	0,09 2	0,08 6	0,08 6	0,08 6
1-пентен	4,05	4,06 3	4,06 3	4,06 3
Цис-2-пентен	0,71 9	0,72 3	0,72 3	0,72 3
Транс-2-пентен	1,05 1	1,05 5	1,05 5	1,05 5
2-метил-1-бутен	2,14 5	2,15 7	2,15 7	2,15 7
2-метил-2-бутен	0,88 6	0,88 8	0,88 8	0,88 8
3-метил-1-бутен	0,33 3	0,33 2	0,33 2	0,33 2
2-метил-1,3-бутадиен	9,63 5	9,67 1	9,67 1	9,67 1
Цис-1,3-пентадиен	1,65 4	2,22 8	2,22 8	2,22 8
Транс-1,3-пентадиен	5,57 8	5,59 1	5,59 1	5,59 1
1,4-пентадиен	2,15 9	2,16 7	2,16 7	2,16 7
1,2-пентадиен	0,05 8	0,05 8	0,05 8	0,05 8
2,2-диметилбутан	2,03 5	2,01 8	2,01 8	2,01 8
Другие	4,40 7	4,32 7	4,32 7	4,32 7

Таблица 11

Состав дистиллята колонны 200

Условия/Измерения	1	2	3	4
н-пентан	10,2 89	10,0 6	10,3 70	10,6 01
Изопентан	7,03 4	7,02 1	7,12 1	7,24 4
Циклопентан	1,09 2	1,46 3	1,09 5	0,92 9
Циклопентен	7,22 0	7,36 2	6,67 0	6,03 5
Циклопентадиен	0	0	0	0
Дициклопентадиен	0	0	0	0
1-пентен	4,68 9	4,66 8	4,52 7	4,48 2
Цис-2-пентен	7,69 2	7,70 5	7,79 0	7,83 8
Транс-2-пентен	26,9 86	26,9 57	27,3 74	27,5 94
2-метил-1-бутен	9,04 3	8,92 9	8,98 3	9,05 1
2-метил-2-бутен	20,2 27	20,0 48	20,4 38	20,6 33
3-метил-1-бутен	2,00 5	2,03 4	1,90 3	1,84 5
2-метил-1,3-бутадиен	0	0	0	0
Цис-1,3-пентадиен	0	0	0	0
Транс-1,3-пентадиен	0	0	0	0
1,4-пентадиен	0,09 7	0,1	0,07 5	0,06 3
1,2-пентадиен	0	0	0	0
2,2-диметилбутан	0	0	0	0
Другие	3,62 6	3,65 3	3,65 4	3,68 5

Таблица 12

Состав кубового остатка колонны 200

Условия/Измерения	1	2	3	4
н-пентан	0,00 8	0	0,01 7	0,02 0
Изопентан	0,00 1	0	0,00 7	0,01 0
Циклопентан	90,8 82	90,8 04	90,3 63	90,0 13
Циклопентен	4,65 2	4,51 5	4,43 2	4,59 0
Циклопентадиен	0,03 5	0,02 9	0,03 0	0,03 3
Дициклопентадиен	0,66 9	0,58 8	0,57 4	0,59 4
1-пентен	0,00 2	0	0,00 2	0,00 2
Цис-2-пентен	0,00 4	0	0,00 5	0,00 6
Транс-2-пентен	0,01 2	0	0,01 3	0,01 4
2-метил-1-бутен	0,00 1	0	0,00 1	0,00 1
2-метил-2-бутен	0,01 6	0	0,01 8	0,02 0
3-метил-1-бутен	0	0	0	0
2-метил-1,3-бутадиен	0,00 6	0	0,00 6	0,00 6
Цис-1,3-пентадиен	0,00 2	0	0,00 2	0,00 2
Транс-1,3-пентадиен	0,00 9	0	0,00 9	0,00 8
1,4-пентадиен	0	0	0	0
1,2-пентадиен	0	0	0	0
2,2-диметилбутан	0,33 4	1,11 4	1,56 0	1,77 1
Другие	3,36 7	2,95	2,96 1	2,91 0

Таблица 13

Результаты эксперимента

Условия/Измерения	1	2	3	4
Преобразование линейных диенов (мас.%)	99,5 4	99,6 1	99,6 5	99,7 0
Преобразование разветвленных диенов (мас.%)	99,9 7	100	99,9 7	99,9 6
Извлечение линейных ненасыщенных углеводородов (мас.%)	99,1 2	95,7 0	96,3 9	95,4 4
Извлечение разветвленных ненасыщенных углеводородов (мас.%)	91,9 3	91,3 3	92,1 4	91,3 4

Из сводки результатов, приведенной в табл.13, можно сделать заключение о том, что система из двух катализаторов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения может обеспечить превосходную эффективность катализатора с высокой селективностью по желаемым олефиновым продуктам. В дополнение к этому эта система катализатора тестировалась в пилотной установке около года и не показала заметной потери активности катализатора, следовательно, эта система катализатора является весьма устойчивой и надежной в реакторной системе каталитической дистилляции. В то время как концентрация циклопентена в дистилляте системы пилотной установки была относительно высокой, большее количество стадий дистилляции выше слоя катализатора или последующая колонна удаления циклопентена могут использоваться для того, чтобы уменьшить содержание циклопентена до желаемого уровня.

Как было описано выше, варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, в целом, имеют отношение к процессам и системам для производства линейных олефинов C5 из потока углеводородов C5, такого как выходной поток углеводородов C5 установки парового крекинга и выходной поток углеводородов C5 установки каталитического крекинга. Более конкретно варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к процессам для производства олефинов C5 посредством реакционных систем каталитической дистилляции, включающих в себя слой гидрирующего катализатора для преобразования диенов C5 в олефины C5 среди других реакций.

Управление реакционной системой каталитической дистилляции является сложным. В дополнение к необходимости управлять концентрациями циклопентена и диенов в дистилляте этот процесс осложняется несколькими дополнительными факторами: углеводороды C5 являются относительно близки кипящими; одна или более реакционных зон могут требовать добавления некоторого количества разбавителя или инертных соединений для отвода тепла; вариации состава питания; погодные изменения; изменения активности гидрирующего катализатора; а также другие различные факторы и переменные дестабилизации процесса, которые могут быть учтены, воздействующие не только на чистоту продукта, но и на потребление энергии и эффективность извлечения олефинов.

Типичное управление технологическим процессом для дистилляционной колонны может включать в себя управление температурой. Например, для типичного регулятора температуры в дистилляционной колонне температурой на выбранной тарелке управляют путем регулировки переменных процесса дистилляции, таких как подвод тепла к кубу колонны. Однако было найдено, что очень трудно управлять и/или оптимизировать колонну селективного гидрирования C5 (реакционную систему каталитической дистилляции C5 для селективного гидрирования диенов C5, содержащихся в потоке смешанных углеводородов C5) при использовании типичной схемы регулирования температуры. Из-за относительно близких температур кипения олефинов C5, циклопентена и циклопентана профиль температур вдоль реакторной системы каталитической дистилляции является относительно плоским. Таким образом, незначительные изменения в температуре могут сдвинуть концентрацию различных компонентов C5 внутри колонны. Было найдено, что такие сдвиги могут отрицательно воздействовать на зоны катализатора, и что извлечение олефинов C5 может при этом быстро ухудшиться.

Было найдено, что улучшенное управление реакторной системой каталитической дистилляции и увеличенное извлечение олефинов могут быть достигнуты путем управления профилем концентрации выбранного инертного соединения или соединений внутри реакторной системы каталитической дистилляции. В некоторых вариантах осуществления выбранное инертное соединение может быть добавляемым разбавителем, таким как углеводород C5, C6 или C7, разбавителем или инертным соединением, присутствующим в исходном сырье C5, или разбавителем, формируемым на месте, например, посредством гидрирования циклопентена с образованием циклопентана. Выбранное инертное соединение должно иметь температуру кипения выше, чем температура кипения целевого верхнего продукта, такого как 1-пентен или 2-пентен, и в некоторых вариантах осуществления может иметь температуру или диапазон температур кипения между температурами кипения самых низкокипящих и самых высококипящих соединений в питании ректификационной колонны. Дополнительно к этому выбранное инертное соединение предпочтительно не является реактивным компонентом, подаваемым в реакционную систему каталитической дистилляции, такую как пентадиен, продуктом селективного гидрирования, таким как 1-пентен или 2-пентен, или очень незначительным компонентом в смешанном углеводородном исходном

сырье. Высокая или промежуточная температура или диапазон температур кипения и концентрация выбранного инертного соединения (соединений) могут таким образом обеспечить надежное присутствие в измеримой концентрации на одном или более уровнях внутри колонны. В то время как реактивный компонент или компонент с незначительным содержанием также могут использоваться, такие соединения будут сильно зависеть от динамики колонны, и могут оказаться ненадежным источником для управления.

Например, было найдено, что улучшенное управление реакторной системой каталитической дистилляции может быть достигнуто при управлении профилем концентрации циклопентана внутри реакторной системы каталитической дистилляции. Альтернативно улучшенное управление реакторной системой каталитической дистилляции может быть достигнуто при управлении комбинированным профилем концентрации циклопентана и циклопентана внутри реакторной системы каталитической дистилляции. Таким образом, содержанием циклопентана и циклопентана в слоях катализатора можно управлять, препятствуя тому, чтобы концентрация инертных соединений стала слишком низкой, уменьшая таким образом извлечение олефинов C5 или препятствуя тому, чтобы концентрация инертных соединений стала слишком высокой, загрязняя таким образом олефиновый продукт C5 циклопентеном. Было найдено, что поддержание правильного профиля концентрации циклопентана и циклопентана в зонах катализатора является эффективным для обеспечения желаемого управления колонной, эффективности гидрирования, разделения и извлечения олефинов. Поддержание подходящего профиля концентрации циклопентана и/или циклопентана внутри колонны может максимизировать извлечение олефинов C5 и преобразование диенов C5 при одновременном управлении содержанием циклопентана в верхнем продуктивном потоке олефинов C5.

Профилем концентрации можно управлять путем измерения по меньшей мере одного из состава и плотности на одном или более уровнях колонны. Способ для измерения состава или плотности может быть выбран на основе надежности, стоимости, простоты реализации и других факторов, относящихся к процессу и производственной площадке. Используемый в настоящем документе термин "уровень колонны" относится к месту взятия образцов или к месту измерения, такого как измерение пара или жидкости внутри колонны, то есть между самой нижней ступенью и самой верхней ступенью колонны, включая верхний продукт колонны (например, поток 20 на фиг. 8, описанный ниже), но не включая отбор жидкого дистиллята (например, поток 25 на фиг. 8).

В некоторых вариантах осуществления профиль концентрации выбранного инертного соединения внутри колонны может измеряться и контролироваться путем использования онлайн-газового хроматографа (GC). Например, онлайн-газовые хроматографы PGC2000 E2, поставляемые компанией АВВ Inc., г. Уиклифф, штат Огайо, могут использоваться для измерения дискретных углеводородов в потоке смешанных углеводородов. Газовый хроматограф может анализировать образцы, взятые с одного или более уровней колонны, где образец может быть образцом газовой фазы или образцом жидкой фазы. Например, газовый хроматограф может анализировать образцы, взятые с одного или более уровней колонны, для определения концентрации циклопентана и/или циклопентана на уровне или профиля концентрации циклопентана и/или циклопентана внутри колонны. Переменные колонны могут быть затем отрегулированы для управления уровнем (уровнями) колонны при целевой концентрации или концентрации, близкой к целевой. Например, в одном варианте осуществления один или более анализаторов образцов могут быть каскадированы с регуляторами потока для того, чтобы управлять, среди других переменных, одним или более из скорости отбора дистиллята и подвода тепла к ребойлеру.

В других вариантах осуществления профилем концентрации выбранного инертного соединения внутри колонны можно управлять путем измерения и управления плотностью жидкой фазы на одном или более уровнях колонны. Устройство измерения плотности или плотномер может быть расположено в сливном стакане или в месте перераспределения жидкости внутри колонны, где может быть сделано прямое измерение плотности. Альтернативно плотность может быть измерена косвенно с помощью профиломера плотности, такого как гамма-лучевой профиломер плотности с обратным рассеянием, расположенный рядом с колонной для измерения плотности текучих сред, например, в сливном стакане внутри колонны. Вспенивание жидкостей в сливном стакане или в другом месте внутри колонны может нарушить прямое измерение, тогда как профиломер плотности может быть в состоянии напрямую учитывать изменяющиеся уровни пены; тем не менее обе системы могут иметь свои преимущества и недостатки. Переменные колонны могут быть затем отрегулированы для управления уровнем (уровнями) колонны при целевой плотности или плотности, близкой к целевой плотности. Например, в одном варианте осуществления один или более анализаторов плотности могут быть каскадированы с регуляторами потока для того, чтобы управлять, среди других переменных, одним или более из скорости отбора дистиллята и подвода тепла к ребойлеру.

Управление плотностью косвенно управляет профилем концентрации целевого инертного соединения внутри колонны. Плотность пентана составляет приблизительно 0,64, 1,3-пентадиена - 0,683, циклопентана - 0,751 и циклопентена - 0,771. Плотность может быть связана с составом (например, плотность смеси представляет собой функцию концентрации или массовой доли различных компонентов в смеси, температуры и давления, упрощенно записываемую, например, как

$\rho_{\text{mix}} = f([\text{пентен}], [\text{циклопентен}], [\text{пентадиен}], [\text{циклопентан}], T, P)$). При давлении колонны и температуре уровня плотность смеси может таким образом использоваться для управления концентрацией инертного разбавителя. Зная соотношение между плотностью и составом, специалист в данной области техники может таким образом использовать плотность в качестве косвенного средства для управления составом - по мере того, как состав становится более тяжелым, концентрация циклопентена и циклопентана на уровне колонны увеличивается, а по мере того, как состав становится более легким, концентрация циклопентена и циклопентана на уровне колонны уменьшается.

При измерении плотности схема управления может быть основана на плотности или составе. Как было замечено выше, плотность является индикатором состава. В некоторых вариантах осуществления заданная плотность может использоваться в качестве базиса управления. В других вариантах осуществления заданная концентрация может использоваться в качестве базиса управления, при этом состав определяется на основе измеренной плотности.

Инертные соединения или соединения разбавителя, которые могут быть выбраны в качестве базиса управления, могут иметь температуру кипения или интервал температур кипения выше чем приблизительно 100°F (37,8°C), например, чтобы предпочтительно оставаться в нижних частях колонны и не уноситься с верхней фракцией в каком-либо значительном количестве, при этом целевые олефины, 1-пентен и 2-пентен имеют нормальные температуры кипения ниже, чем выбранные инертные соединения или соединения разбавителя. В некоторых вариантах осуществления инертные соединения или соединения разбавителя, выбранные в качестве базиса управления, могут иметь интервал температур кипения или температуру кипения в диапазоне от приблизительно 100°F (37,8°C) до приблизительно 125°F (51,7°C), например от приблизительно 102,5°F (39,2°C) до приблизительно 122,5°F (50,3°C) или от приблизительно 111°F (43,9°C) до приблизительно 121°F (49,4°C).

Инертные соединения или соединения разбавителя, которые могут быть выбраны в качестве базиса управления, могут иметь плотность больше чем приблизительно 0,675, например, так, чтобы она отличалась от плотности менее плотных целевых олефинов и позволяла оператору или системе управления определять реакцию на изменения в измеренной плотности. В некоторых вариантах осуществления инертные соединения или соединения разбавителя, выбранные в качестве базиса управления, могут иметь плотность в диапазоне от приблизительно 0,675 до приблизительно 0,9, например от приблизительно 0,7 до приблизительно 0,8 или от приблизительно 0,73 до приблизительно 0,78.

При управлении на основе концентрации соединения разбавителя один или более рабочих параметров колонны могут регулироваться для поддержания заданной концентрации. Например, контроллер может быть выполнен с возможностью осуществления одного из следующих действий: уменьшения потока дистиллята и увеличения потока флегмы, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает двигаться вверх по колонне, и поток флегмы ниже значения захлебывания колонны; увеличения потока дистиллята и уменьшения потока флегмы, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает опускаться вниз по колонне, и поток флегмы выше минимального расчетного значения (например, когда флегмы достаточно для смачивания катализатора, рассеивания теплоты реакции и удаления циклопентена из олефинов C5); уменьшения нагрузки ребойлера (если поток флегмы должен поддерживаться постоянным) и потока дистиллята, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает двигаться вверх по колонне; или увеличения нагрузки ребойлера (если поток флегмы должен поддерживаться постоянным) и потока дистиллята, когда профиль концентрации соединения разбавителя начинает опускаться вниз по колонне.

При управлении на основе плотности один или более рабочих параметров колонны могут регулироваться для поддержания заданной плотности. Например, контроллер может быть выполнен с возможностью осуществления одного из следующих действий: уменьшения потока дистиллята и увеличения потока флегмы, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает двигаться вверх по колонне, и поток флегмы ниже значения захлебывания колонны; увеличения потока дистиллята и уменьшения потока флегмы, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает опускаться вниз по колонне, и поток флегмы выше минимального расчетного значения (например, когда флегмы достаточно для смачивания катализатора, рассеивания теплоты реакции и удаления циклопентена из олефинов C5); уменьшения нагрузки ребойлера (если поток флегмы должен поддерживаться постоянным) и потока дистиллята, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает двигаться вверх по колонне; или увеличения нагрузки ребойлера (если поток флегмы должен поддерживаться постоянным) и потока дистиллята, когда профиль плотности указывает, что концентрация целевого соединения начинает опускаться вниз по колонне.

Вышеописанное представляет собой один предполагаемый способ достижения цели поддержания подходящего профиля концентрации соединения разбавителя внутри колонны, что может помочь одному или более из максимизации извлечения олефина C5, максимизации преобразования диенов C5 и управления содержанием циклопентена в продуктовом потоке олефинов C5. Другие схемы управления, а также регулирование других переменных процесса также могут использоваться для достижения целей улучшенного управления и эффективности процесса.

На фиг. 8 иллюстрируется упрощенная технологическая схема процесса для производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Содержащий олефины C5 поток 10, такой как было описано выше и содержащий линейные пентены, диены, ацетилены, циклопентан и циклопентен, и водородный поток 12 могут подаваться в реакторную систему 14 каталитической дистилляции. Реакторная система 14 каталитической дистилляции может включать в себя одну или более реакционных зон выше уровня ввода исходного потока углеводородов C5 и/или одну или более реакционных зон ниже уровня ввода исходного потока углеводородов C5. Как показано на чертеже, реакторная система 14 каталитической дистилляции включает в себя две реакционные зоны 16, 17, расположенные выше уровня ввода исходного потока углеводородов C5, и одну реакционную зону 18, расположенную ниже уровня ввода исходного потока углеводородов C5. Водород 12 может вводиться в колонну ниже самой нижней реакционной зоны, зоны 18, или может подаваться распределенно ниже двух или более из реакционных зон.

В реакторной системе 14 каталитической дистилляции ацетилены и диены, присутствующие в питании C5, селективно гидрируются на катализаторе гидрирования, преобразуясь в олефины. Некоторые олефины также могут быть преобразованы в парафины, но селективность катализатора, концентрации водорода и температуры реакционных зон могут поддерживаться таким образом, чтобы ограничивать гидрирование олефина, селективно гидрируя более реакционноспособные диены и ацетилены. Одновременно с селективным гидрированием питание C5 фракционируется на фракцию дистиллята 20, включающую в себя олефины, и тяжелую фракцию 22, включающую в себя более тяжелые или более высококипящие компоненты питания, такие как непрореагировавшие диены, а также циклопентен и циклопентан.

Часть тяжелой фракции 22 может испаряться в ребойлере 23 и возвращаться в колонну 14, а оставшаяся часть тяжелой фракции 22 может быть извлечена в качестве кубового продукта 24. Верхняя фракция 20 может конденсироваться, при этом часть сконденсированного дистиллята возвращается в колонну 14 в качестве флегмы, а оставшаяся часть извлекается как продуктовая фракция 25.

Как было отмечено выше, желательно ограничивать содержание диенов и циклопентена во фракции 25 дистиллята. Также желательно поддерживать устойчивую работу колонны даже при том, что колонна может иметь относительно плоский температурный профиль, удовлетворяя при этом техническим условиям на дистиллят и максимизируя извлечение олефинов C5 и преобразование диенов C5. Колонна может включать в себя одно или более мест 19 отбора проб для извлечения и подачи образцов жидкости или пара к анализатору 21, такому как газовый хроматограф (GC), для определения концентрации циклопентена и/или циклопентана в колонне на уровне места отбора проб.

Как проиллюстрировано на фиг. 8, колонна 14 включает в себя одно место 19 отбора проб, расположенное между верхней реакционной зоной 17 и нижней реакционной зоной 18, а также ниже уровня ввода исходного потока углеводородов C5. Дополнительные или альтернативные места отбора проб могут использоваться и могут подаваться на отдельные анализаторы или один анализатор, способный выполнять последовательные или параллельные анализы.

Уровень места отбора проб может быть выбран на основе динамики колонны, оцениваемой для конкретного исходного сырья и конфигурации реакционной зоны. Например, путем моделирования или отбора проб может быть определено, что изменение концентрации циклопентана имеет приблизительно пиковое значение внутри колонны на конкретном уровне. Место отбора проб может быть расположено вблизи от этого уровня, например в пределах нескольких ступеней или эквивалентных высот насадки. Используемый в настоящем документе термин "вблизи от уровня" означает положение в пределах нескольких ступеней дистилляции, например в пределах приблизительно 5 или 10 ступеней для колонны, имеющей 100 ступеней, например, где ступень или ступень дистилляции относится к фактическим тарелкам тарельчатой колонны или к эквивалентной высоте (теоретической или другой) насадки насадочной колонны. Таким образом, когда желаемое место отбора проб определяется приблизительно на ступени 85, реально она может быть расположена, например, между ступенями 80 и 90. Фактический уровень отбора проб может зависеть от нескольких факторов, включая доступность на желаемом уровне. Предпочтительно место отбора проб не располагается вблизи от уровня, на котором изменение внутри колонны концентрации соединений, используемых для управления, является малым, поскольку это может препятствовать способности системы управления должным образом управлять колонной, когда концентрация уменьшается независимо от направления, делая определение управляющего воздействия затруднительным, поскольку невозможно легко определить, движется ли профиль концентрации вверх или вниз по колонне.

Газовый хроматограф может затем проанализировать образец для определения концентрации циклопентена и/или циклопентана на уровне отбора проб. Результат анализа, такой как сумма концентраций циклопентана и циклопентена, может быть затем передан контроллеру 13, такому как система цифрового управления или другие типы систем управления, известные в данной области техники. Контроллер 13 может быть контроллером расхода (FIC), выполненным с возможностью управления контуром верхнего потока, включающим в себя расходомер 27 и регулирующий клапан 29 для поддержания желаемой концентрации циклопентана на уровне отбора проб. Если суммарный профиль концентрации

циклопентана и циклопентена начинает подниматься вверх по колонне, поток дистиллята может быть уменьшен (то есть может потребоваться увеличение потока флегмы) для создания большего нисходящего потока, а если суммарный профиль концентрации циклопентана и циклопентена начинает опускаться вниз по колонне, поток дистиллята может быть увеличен (то есть может потребоваться уменьшение потока флегмы) с одновременным уменьшением нисходящего потока.

Гидрирование диенов С5 является сильно экзотермическим, и достаточный поток флегмы должен поддерживаться для смачивания катализатора и предотвращения выхода реакции из-под контроля, и поэтому для некоторых случаев, например для выходного потока углеводородов С5 установки парового крекинга, имеющего высокие концентрации диенов, может быть более выгодным поддерживать постоянный поток флегмы в колонне. В таком случае может быть более выгодным изменять нагрузку ребойлера для уменьшения или увеличения потока дистиллята, если профиль концентрации циклопентана и циклопентена начинает двигаться вверх или вниз, как проиллюстрировано на фиг. 9, вместо того, чтобы просто увеличивать поток дистиллята за счет уменьшения потока флегмы. Как проиллюстрировано на фиг. 9, где одинаковые ссылочные цифры означают одинаковые детали, результат анализа проб, такой как суммарные концентрации циклопентана и циклопентена, может передаваться контроллеру 28. Контроллер 28 может быть температурным контроллером (НІС), выполненным с возможностью управления подводом тепла к ребойлеру, например путем изменения потока, давления или температуры текущей среды теплообмена, такой как пар или вода, подаваемые в ребойлер.

Варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, могут включать в себя системы, имеющие одну или более точек отбора проб. Фиг. 8 и 9 показывают единственное место отбора проб на уровне между верхним и нижним слоями катализатора и ниже места ввода питания. Для очень высоких колонн, например, таких, в которых ректификационная и отпарная части колонны могут быть разделены на две колонны, работающие как одна дистилляционная колонна, место отбора проб может быть расположено в пределах или вблизи от среднего потока флегмы или среднего потока паровой фазы. Дополнительные места отбора проб могут быть расположены в других положениях вдоль колонны, включая положения ниже, посреди или выше реакционной зоны (зон), расположенных в ректификационной и отпарной частях колонны, в верхнем потоке пара, в продуктивном потоке дистиллята, в потоке жидкой фазы, поступающем в куб, и/или в кубовом продукте. Эти дополнительные места отбора проб могут использоваться для того, чтобы контролировать работу колонны, и/или могут использоваться для обеспечения дополнительных входов для системы управления. Например, как проиллюстрировано на фиг. 10 и 11, где одинаковые ссылочные цифры означают одинаковые детали, дополнительные анализаторы 2, 4, 6 могут использоваться для определения концентрации циклопентена и/или циклопентана в продуктивном потоке 25 дистиллята, в кубовом продукте 24, а также под нижней зоной 18 катализатора соответственно. Результаты анализа образцов от одного или более анализаторов 2, 4, 6 могут использоваться для мониторинга работы системы на основе управления системой с помощью профиля концентрации, определяемого посредством анализатора 21; альтернативно или дополнительно один или более анализаторов 2, 4, 6 могут использоваться в качестве входа для контроллера 13, 28 для улучшения управления системой и получения желаемого профиля концентрации внутри колонны. Такие варианты осуществления могут давать дополнительное повышение преобразования диенов и извлечения олефинов за счет управления профилем концентрации.

Как было описано выше со ссылками на фиг. 8-11, анализаторы, такие как газовые хроматографы, могут быть расположены и использованы для измерения концентраций на различных уровнях колонны. Один или более анализаторов 21, 2, 4, 6 могут представлять собой анализаторы плотности или устройства измерения плотности. Например, как проиллюстрировано на фиг. 12, реакторная система 14 дистилляционной колонны может включать в себя одно или более устройств 70 измерения плотности, расположенных внутри сливного стакана 72. Может использоваться, например, датчик плотности, такой как датчик, использующий принцип колеблющейся U-образной трубки. Выход устройства измерения плотности может быть затем передан контроллеру 13, 28 (см. фиг. 8-11) для управления колонной на основе профиля плотности или профиля концентрации, определенного на основе профиля плотности. В качестве другого примера, такого как проиллюстрированный на фиг. 13, реакторная система 14 дистилляционной колонны может включать в себя один или более гамма-лучевых измерителей 74 плотности с обратным рассеянием, которые могут использоваться для измерения плотности текучих сред внутри сливного стакана 72. Например, может использоваться измеритель плотности, описанный в патентном документе US 20130123990 (производства компании Thermo Fisher Scientific Inc., г. Шугаленд, штат Техас). Гамма-лучи, испускаемые из источника 76 и рассеиваемые обратно на детектор 78, могут использоваться для определения плотности текучей среды в сливном стакане. Выход детектора 78 может быть затем передан контроллеру 13, 28 (см. фиг. 8-11) для управления колонной на основе профиля плотности или профиля концентрации, определенного на основе профиля плотности.

Обращаясь снова к фиг. 1-4, в реакторной системе 44 каталитической дистилляции содержащее олефины С5 питание одновременно фракционируется и селективно гидрируется, причем управление реакторной системой каталитической дистилляции может включать в себя схему управления, описанную выше со ссылками на один или более чертежей, изображенных на фиг. 8-13, использующую анализатор

51, такой как газовый хроматограф или устройство измерения плотности. Управление профилем концентрации посредством анализатора 51, как было описано выше со ссылками на фиг. 8-13, может тогда использоваться для улучшения эффективности колонны и преобразования диенов внутри реакционной зоны 46.

В то время как оно описано выше применительно к селективному гидрированию углеводородов C5, управление реакторными системами каталитической дистилляции посредством управления профилем плотности или профилем концентрации выбранного неключевого компонента может быть расширено и на другие потоки смешанных углеводородов. Например, обработка близкок кипящих фракций C4, фракций C6, фракций C7 и т.п. в реакторной системе каталитической дистилляции может извлечь выгоду из управления по профилю плотности или концентрации, улучшая эффективность таких реакторных систем каталитической дистилляции в плане эффективности реакционной зоны и эффективности извлечения продукта. Такие реакторные системы каталитической дистилляции могут использоваться для димеризации, олигомеризации, гидрирования, десульфуризации, изомеризации, этерификации, дегидрирования, обратного крекинга, диспропорционирования, перэтерификации или других различных реакций, которые, как известно, извлекают выгоду из принципа Лешателье посредством одновременного осуществления реакции и разделения.

Пример 4.

Моделирование проводилось с целью дать пример того, как определять подходящие места отбора проб в реакторной системе каталитической дистилляции для селективного гидрирования исходного потока углеводородов C5. Состав исходного потока углеводородов C5 показан в табл.14. Моделирование выполнялось в системе ASPEN PLUS 7.3.2 (производства компании Aspen Technology, Inc., г. Берлингтон, штат Массачусетс). Реакции, рассматривавшиеся при моделировании, приведены в табл.15. Моделирование для колонн выполнялось с конфигурациями колонн, показанными в табл.16. Два моделирования были выполнены для того, чтобы проверить влияние скорости потока кубового продукта на изменение концентрации инертного компонента и суммарной концентрации циклопентена и циклопентана вдоль колонны.

Таблица 14
Состав углеводородов C5, подаваемых
в колонну C5CDhydro (мас.%)

ИЗОБУТИЛЕН	0,0022%
1-БУТЕН	0,0005%
Н-ПЕНТАН	5,3794%
2-МЕТИЛУТАН	4,4459%
ЦИКЛОПЕНТАН	40,8229%
ЦИКЛОПЕНТЕН	5,4332%
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	4,1475%
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,1046%
1-ПЕНТЕН	5,1483%
ЦИС-2-ПЕНТЕН	1,3293%
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	2,6058%
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	2,1779%
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	3,4958%
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	0,4424%
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	9,8304%
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	3,2129%
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	6,7781%
1,4-ПЕНТАДИЕН	2,7135%
1,2-ПЕНТАДИЕН	0,0663%
Н-ГЕКСАН	0,0691%
2-МЕТИЛПЕНТАН	0,0462%
3-МЕТИЛПЕНТАН	0,0537%
2,2-ДИМЕТИЛУТАН	1,6329%
2-ЭТИЛ-1-БУТЕН	0,0011%
БЕНЗОЛ	0,0023%
Прочие	0,0581%

Таблица 15
Реакции, рассмотренные при моделировании в системе Aspen Plus

1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН+ВОДОРОД -> ТРАНС-2-ПЕНТЕН
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН+ВОДОРОД -> ЦИС-2-ПЕНТЕН
1,2-ПЕНТАДИЕН+ВОДОРОД -> ТРАНС-2-ПЕНТЕН
1,4-ПЕНТАДИЕН+ВОДОРОД -> ТРАНС-2-ПЕНТЕН
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН+ВОДОРОД -> 2-МЕТИЛ-2-БУТЕН
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН+ВОДОРОД -> ЦИКЛОПЕНТЕН

Таблица 16

Условия моделирования

Номер случая	1	2
Кол-во ступеней в колонне	102	102
Ступень подачи C5	72	72
Ступень подачи водорода	95	95
Ступени реакционной зоны	60-70 73-82	60-70 73-82
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	135 (930,8)	135 (930,8)
Коэффициент дефлегмации	7,5	7,5
Скорость подачи C5 (фунт/час (кг/час))	17999,0 (8164,2)	17999,0 (8164,2)
Скорость подачи H ₂ (фунт/час (кг/час))	300,53 (136,3)	300,53 (136,3)

Фиг. 14 иллюстрирует профиль суммарной концентрации циклопентана и циклопентена внутри колонны для условий моделирования 1. Концентрация циклопентена и циклопентана медленно увеличивается при движении от вершины колонны (ступень 1) вниз, значительно увеличивается внутри слоев катализатора, а затем выравнивается ближе к кубу между ступенями 90 и 102. Фиг. 15 представляет собой график, изображающий изменения профиля суммарной концентрации циклопентена и циклопентана после того, как колонна достигнет равновесия при условиях моделирования 2.

Из фиг. 14 и 15 можно видеть, что после увеличения потока кубового продукта с 9358,3 фунт/ч (42,44,9 кг/ч) до 9561,7 фунт/ч (4337,1 кг/ч) значимое изменение суммарной концентрации циклопентана и циклопентена (более 5%) происходит от ступени 46 до ступени 96, и это изменение достигает приблизительно пикового значения на ступени 85. Это позволяет предположить, что хорошее место для отбора проб может быть расположена между ступенями 80 и 90, например, для определения того, движется ли профиль концентрации вверх или вниз по колонне. Однако это не исключает дополнительных точек отбора проб в потоке дистиллята, в среднем потоке флегмы и в кубовом потоке, потому что эти три потока обычно являются легкодоступными.

Фиг. 16 иллюстрирует профиль температуры внутри колонны для условий моделирования 1 и 2. Как можно заметить, после увеличения потока кубового продукта с 9358,3 фунт/ч (4244,9 кг/ч) до 9561,7 фунт/ч (4337,1 кг/ч) возникают лишь незначительные изменения в температурном профиле колонны. Из этого результата становится понятным, что регулирование температуры для колонны C5CDHydro может быть затруднительным. Как описано ниже, эксперименты на пилотной установке подтвердили этот результат.

Пример 5. Экспериментальный пример.

На пилотной установке изучалось селективное гидрирование диенов C5 из установки парового крекинга на катализаторе на основе палладия (приблизительно 0,6 мас.% палладия на носителе) и катализаторе на основе никеля (приблизительно 33,3 мас.% оксида никеля на носителе). Цель экспериментов с пилотной установкой состояла в том, чтобы уменьшить содержание диенов с очень высоких уровней до очень низкого уровня, минимизируя при этом потери ненасыщенных соединений. В частности, извлечение линейных олефинов рассматривалось как более важное, чем извлечение изоолефинов, поскольку в последующем блоке обмена один моль линейных олефинов C5 теоретически может произвести три моля пропилена, в то время как один моль разветвленного олефина C5 может произвести только один моль пропилена. Использовались две конфигурации опытной установки, первая из которых соответствовала фиг. 17 (очистка исходного потока) плюс фиг. 18 (управление на основе состава аналогично варианту осуществления, показанному на фиг. 8), а вторая соответствовала фиг. 17 плюс фиг. 19 (управление на основе состава аналогично варианту осуществления, показанному на фиг. 9).

Как показано на фиг. 17, очистка потока углеводородов C5 выполнялась путем подачи пиробензина 100 и потока 102 циклопентана в дистилляционную колонну 104. Колонна 104 была полностью заполнена суперкольцами Рашига. Ароматические соединения и углеводороды C₆+ отделялись как кубовый продукт 106, в то время как углеводороды C5 извлекались с верхним потоком 108. Верхний продуктовый поток затем использовался в качестве питания реакторных систем каталитической дистилляции, описанных ниже со ссылкой на фиг. 18 и 19.

Реакторные системы 200 каталитической дистилляции, изображенные на фиг. 18 и 19, являются схожими тем, что колонна 200 разделена на отпарную секцию 201 и ректифицирующую секцию 202. Отпарная секция 201 (ниже уровня ввода питания 108) включает в себя одну реакционную зону 204, содержащую катализатор селективного гидрирования, а ректифицирующая секция (выше уровня ввода питания 108) включает в себя две реакционные зоны 206, 208, содержащие катализатор селективного гидрирования. Водород 210, 212 вводится ниже реакционных зон 204, 206 соответственно. Диены в питании 108 преобразуются внутри колонны 200 в олефины и извлекаются с продуктовым потоком дистиллята 216. Зоны 206, 208 катализатора выше места ввода питания использовались для преобразования легких диенов, таких как изопрен и циклопентадиен. Более тяжелые линейные диены опускались вниз и реаги-

ровали в зоне 204 катализатора с тем, чтобы предотвратить значительную потерю выхода с кубовым продуктом 218. Ректифицирующая секция 202 была загружена сверху 8 футами суперколец Рашига, а затем еще 14 футами палладиевого катализатора и 7 футами никелевого катализатора. Отпарная секция 201 была заполнена сверху 6 футами суперколец Рашига, а затем еще 7 футами никелевого катализатора и 18 футами суперколец Рашига.

Обращаясь теперь к фиг. 18, колонна 200 сконфигурирована для управления профилем суммарной концентрации циклопентена и циклопентана, где анализатор 220 располагается в центральной линии 222 флегмы. Система управления выполнена с возможностью управления профилем состава посредством регулирования продуктового потока 216 дистиллята (то есть регулирование расхода дистиллята колонны используется для оптимизации профиля концентрации циклопентана и циклопентена в среднем потоке флегмы). На основе выхода анализатора 220 регулируется контур 215 управления расходом дистиллята, включающий в себя расходомер 217 и управляющий клапан 219. Когда суммарная концентрация циклопентана и циклопентена увеличивается и отклоняется от заданной, поток дистиллята уменьшается, в то время как поток флегмы увеличивается (то есть каскадируется к уровню барабана дефлегматора). Когда суммарная концентрация циклопентана и циклопентена становится меньше заданной, поток дистиллята увеличивается, и в то же самое время поток флегмы уменьшается (то есть каскадируется к уровню барабана дефлегматора).

Обращаясь теперь к фиг. 19, колонна 200 также сконфигурирована для управления профилем суммарной концентрации циклопентена и циклопентана, где анализатор 220 располагается в центральной линии 222 флегмы. Система управления 225 выполнена с возможностью управления профилем состава посредством регулирования подвода тепла к ребойлеру 224 (то есть подвод тепла к ребойлеру используется для оптимизации профиля концентрации циклопентана и циклопентена в среднем потоке флегмы). Поток флегмы в колонне поддерживается постоянным посредством контура 230 регулирования расхода (включающего в себя расходомер 232 и управляющий клапан 234), и скорость отбора дистиллята может изменяться на основе регулирования его уровня в барабане 226 дефлегматора, где контроллер 238 уровня жидкости связан с контуром 240 регулирования расхода (включающим в себя расходомер 242 и управляющий клапан 244). Например, когда профиль циклопентана движется вверх и удаляется от заданного, нагрузка на ребойлер уменьшается, и, следовательно, меньшее количество жидкости накапливается в барабане 226 дефлегматора. Верхний поток каскадируется до уровня барабана дефлегматора, и таким образом верхний поток уменьшается, в то время как поток флегмы поддерживается постоянным.

Фиг. 20 показывает сводку данных пилотной установки, включая измеренный коэффициент извлечения линейных/разветвленных олефинов C5, преобразование диенов C5 и концентрацию циклопентена в верхнем потоке в зависимости от суммарной концентрации циклопентана и циклопентена, измеренной в среднем потоке флегмы. Можно заметить, что ниже приблизительно 50 мас.% концентрации циклопентана и циклопентена в среднем потоке флегмы извлечение линейных или разветвленных олефинов C5 и преобразование диенов значительно ухудшаются. Выше приблизительно 50 мас.% концентрации циклопентана и циклопентена в среднем потоке флегмы извлечение линейных или разветвленных олефинов C5 начинает выравниваться. Существует почти линейная зависимость между концентрацией циклопентена в верхнем потоке и суммарной концентрацией циклопентана и циклопентена в среднем потоке флегмы.

Эксперименты с пилотной установкой иллюстрируют, что управление профилем состава может использоваться для обеспечения работы колонны с близким к 100% преобразованием диенов (следовательно, очень малое количество диенов будет присутствовать в продуктивном потоке олефинов C5, или диены вообще будут отсутствовать) с одновременной максимизацией коэффициента извлечения олефинов C5 (обычно выше чем ~90%) и управлением концентрацией циклопентена в продуктивном потоке олефинов C5. В то время как концентрация циклопентена в дистилляте системы пилотной установки была немного выше, чем желаемые 0,5 мас.%, большее количество ступеней дистилляции выше слоя катализатора или дополнительная колонна удаления циклопентена могут использоваться для того, чтобы уменьшить содержание циклопентена.

Как было описано выше, различные варианты осуществления могут включать в себя нагреватель 32. В некоторых вариантах осуществления, однако, нагреватель не требуется, как будет описано ниже. Как правило в процессах предшествующего уровня техники вышеотмеченные проблемы, связанные с потоком углеводородов C5 из установки парового крекинга или с подобным ему исходным сырьем, содержащим относительно большое количество высокоактивных соединений, решаются путем использования нагревателя, также известного как реактор димеризации, для димеризации циклопентадиена с образованием дициклопентадиена. Эта реакция происходит до того, как поток будет подан в первоначальный сепаратор или блок частичного гидрирования. С энергетической точки зрения подогреватели являются дорогостоящими и требуют использования дополнительного поддерживающего оборудования.

Выходной поток из подогревателя, который будет включать в себя среди прочего линейные и разветвленные олефины C5, линейные и разветвленные диены C5, дициклопентадиен, циклические олефины C5 и другие углеводороды C6+, обычно подается в обычную дистилляционную колонну, работающую в смешанном потоке жидкости/пара. В этой дистилляционной колонне углеводороды C6+, включая дициклопентадиен, отделяются от линейных, разветвленных и циклических олефинов C5. Как было от-

мечено, этот способ удаления циклопентадиена является энергоемким и требует дополнительного технологического оборудования.

Альтернативно было найдено, что использование дистилляционной колонны, работающей в непрерывном жидкостном режиме, может выгодно заменить обычную дистилляционную колонну, работающую в смешанном режиме жидкость/пар. Также было найдено, что благодаря непрерывному жидкостному режиму, улучшенному смешиванию и улучшенному тепловому профилю циклопентадиен может подвергаться реакции Дильса-Альдера в дистилляционной колонне, димеризуясь в дициклопентадиен. В результате нагреватель также может быть удален с сохранением функции димеризации.

Соответственно варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к улучшенному процессу для производства олефинов C5 с ограниченным содержанием циклопентадиена и других диенов в продуктовом потоке без необходимости в дорогих нагревателях или реакторах димеризации. Устранение нагревателя и замена обычной дистилляционной колонны колонной непрерывной жидкостной дистилляции могут обеспечить сокращение технологического оборудования, снижение эксплуатационных расходов и упрощение работы при сохранении функции димеризации подогревателя.

Фиг. 21 иллюстрирует улучшенный способ производства олефинов C5 из потока смешанных углеводородов, использующий колонну непрерывной жидкостной дистилляции для одновременной димеризации и удаления циклопентадиена. В соответствии с вариантами осуществления, раскрытыми в настоящем документе, углеводородный поток 35, такой как поток углеводородов C5 из установки парового крекинга, может содержать среди других компонентов циклопентадиен, линейные и разветвленные олефины C5, линейные и разветвленные диены C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, как было описано выше. Поток 34 смешанных углеводородов может подаваться в дистилляционную колонну 36 LT/LP, такую как дистилляционная колонна пузырькового типа, функционирующая в непрерывном жидкостном режиме. В этой дистилляционной колонне циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена. Дополнительно к этому циклопентадиен может реагировать с другими соединениями, такими как изопрен, с образованием тяжелых олефиновых соединений.

Одновременно дистилляционная колонна 36 может также фракционировать смешанный поток для того, чтобы сформировать тяжелую фракцию 40, содержащую углеводороды C6+, дициклопентадиен и другие тяжелые компоненты, и фракцию 38 дистиллята, содержащую линейные, разветвленные и циклические олефины C5, а также линейные и разветвленные диены C5. Какие-либо соединения серы, содержащиеся в потоке смешанных углеводородов, также могут быть извлечены с тяжелой фракцией 40. Для того, чтобы получить желаемое разделение, дистилляционной колонной 36 можно управлять так, чтобы ограничить содержание бензола в дистилляте величиной, например, менее 0,5 мас. %.

Верхняя фракция 38 может быть затем извлечена, подана в реакторную систему 44 каталитической дистилляции и обработана, как описано выше.

Дистилляционная колонна 36 может быть сепаратором LT/LP, таким как дистилляционная колонна, эксплуатируемая в непрерывном жидкостном режиме. Эта колонна может работать при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа), например от приблизительно 20 абс. фунтов на кв. дюйм (137,9 абс. кПа) до приблизительно 80 абс. фунтов на кв. дюйм (551,6 абс. кПа) или от приблизительно 25 (172,4 абс. кПа) до приблизительно 75 абс. фунтов на кв. дюйм (517,1 абс. кПа), и при температуре конденсатора в диапазоне от приблизительно 90°F (32,2°C) до приблизительно 150°F (65,6°C), например от приблизительно 110°F (43,3°C) до 145°F (62,8°C) или от приблизительно 120°F (48,9°C) до приблизительно 135°F (57,2°C). Как было отмечено выше, дистилляционной колонной 36 можно управлять, например посредством коэффициента флегмы и отношения дистиллята к питанию, для того, чтобы минимизировать количество серосодержащих соединений и бензола в низкипящей фракции 38, а также минимизировать количество ценных олефинов и диенов (преобразуемых далее в олефины), извлекаемых с тяжелой фракцией 40. Время пребывания в колонне непрерывной жидкостной дистилляции должно быть достаточным для того, чтобы преобразовать циклопентадиен в дициклопентадиен при ограничении термической реакции других компонентов, поскольку диены могут быть преобразованы в желаемые олефины в реакторной системе 44, как было описано выше. Время пребывания может находиться в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 6 ч, например в диапазоне от приблизительно 1,5 до приблизительно 3 ч. В некоторых вариантах осуществления условиями температуры, давления и времени пребывания реакции димеризации управляют так, чтобы достичь по меньшей мере 90%-го преобразования циклопентадиена в более тяжелые соединения, такие как дициклопентадиен, например по меньшей мере 92%, по меньшей мере 93%, по меньшей мере 93% или по меньшей мере 94%. Различные способы работы такой колонны непрерывной жидкостной дистилляции описываются в американском патенте № 7287745, который включен в настоящий документ посредством ссылки. Было найдено, что колонна непрерывной жидкостной дистилляции при обработке потока углеводородов C5 может эффективно функционировать и как нагреватель, и как сепаратор.

Пример 6.

Моделирование проводилось для сравнения характеристик систем для селективного гидрирования

потока углеводородов C5 в соответствии с различными вариантами осуществления настоящего изобретения. Моделирование выполнялось в системе ASPEN PLUS 7.2 (производства компании Aspen Technology, Inc., г. Берлингтон, штат Массачусетс).

В этом примере моделируется процесс, аналогичный проиллюстрированному на фиг. 21. При моделировании предполагается, что диены и ацетилены селективно гидрируются в олефины в реакторной системе каталитической дистилляции, и все олефины насыщаются до алканов в блоке полного гидрирования. Условия процесса были следующими:

Таблица 17
Условия процесса для примера 1

Номер случая	1
Колонна низких давлений/температур	
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	27 (186,2)
Кол-во ступеней в колонне	30
Температура конденсатора, °К	130
Температура ребойлера, °F (°C)	259 (126,1)
Степень подачи питания	14
Димеризация/Непрерывная жидкостная дистилляция	10-30
Тиофен в дистилляте, частей на миллион	0
Бензол в дистилляте, мас. %	0,5 мас. %
Извлечение олефина C5, %	100%
Колонна C5CDHydro	
Кол-во ступеней в колонне	102
Степень подачи C5	42
Степень подачи H2	60
Реакционная зона гидрирования	30-40 43-50
Циклопентен в дистилляте, мас. %	0,46%
Извлечение линейного олефина, %	89,95%
Полное извлечение олефина, %	89,44%
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	135 (930,8)
Массовое молярное отношение флегмы	10,68
Молярное отношение кубового остатка к питанию	0,442
Парциальное давление H2, фунт на кв. дюйм (кПа)	15,6 (107,6)
Блок полного гидрирования	
Давление, абс. фунтов на кв. дюйм (абс. кПа)	260 (1792,6)
Температура, °F (°C)	230 (110)
Парциальное давление H2, фунт на кв. дюйм (кПа)	181 (1246,0)
Молярное отношение рециркулята к питанию	0,81

Смоделированный материальный баланс для примера 6 показан в табл. 18.

Таблица 18

	Подача пробег нзина	Дистилл я т колонны LT/LP	Кубовый остаток колонны LT/LP	Поток рецирк улята	HTU PRD	Дистилл я т колонны CDHydro	Продукт а колонны CDHydro	Потери на выбросы
Массовый расход, фунт/час								
Углеводороды C4	46,29	46,29	0,00	0,00	0,00	27,21	0,00	19,07
Н-ПЕНТАН	576,77	576,76	0,01	4,36	32,90	553,04	1,02	51,23
2-МЕТИЛБУТАН	641,04	641,04	0,00	0,00	65,47	616,55	0,00	89,96
ЦИКЛОПЕНТАН	89,64	83,90	5,75	2592,15	3116,81	0,55	608,03	0,03
ЦИКЛОПЕНТЕН	651,19	645,65	5,53	509,58	0,00	26,69	119,53	1,85
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН	6718,23	16,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН	0,00	0,00	6701,44	21,94	21,94	0,00	5,15	0,00
1-ПЕНТЕН	719,41	719,40	0,01	0,00	0,00	637,80	0,00	81,60
ЦИС-2-ПЕНТЕН	118,40	118,38	0,02	14,96	0,00	646,76	3,51	57,20
ТРАНС-2-ПЕНТЕН	193,38	193,35	0,03	12,78	0,00	1383,18	3,00	125,03
2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	448,22	448,21	0,01	0,01	0,00	398,90	0,00	49,31
2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	0,00	0,00	0,00	63,63	0,00	1679,57	14,93	129,83
3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	60,89	60,89	0,00	0,00	0,00	50,13	0,00	10,76
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	1834,04	1833,69	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ЦИС-1,3-ПЕНТАДИЕН	591,99	586,68	5,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	940,42	935,62	4,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,4-ПЕНТАДИЕН	347,86	347,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,2-ПЕНТАДИЕН	9,02	8,91	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
БЕНЗОЛ	19148,88	39,92	19108,97	32,33	0,00	0,00	7,58	0,00
Углеводороды C6	22864,32	684,39	22179,94	3111,04	3156,37	0,00	729,75	0,00
ВОДОРОД	0,00	0,00	0,00	0,00	69,29	1,10	0,00	457,93
Суммарный поток	55999,99	7987,73	48012,27	6362,78	6462,78	6021,48	1492,51	1073,80

Как можно видеть из табл.18, по существу, весь циклопентадиен, присутствующий в исходном газе (6718,23 фунт/ч (3047,33 кг/ч)), димеризуется до дициклопентадиена и удаляется с кубовым продуктом колонны (6701,44 фунт/ч (3039,71 кг/ч)). Только небольшая часть циклопентадиена остается в дистилляте колонны (16,79 фунт/ч (7,62 кг/ч)), что равно преобразованию в 99,75%. Дополнительно к этому, по существу, все линейные и разветвленные олефины извлекаются с дистиллятом колонны.

Варианты осуществления настоящего изобретения предлагают эффективное средство для извлечения олефинов C5 из выходного потока углеводородов C5 установки парового крекинга. В некоторых вариантах осуществления было найдено, что система двойного катализатора, включающая катализатор на основе никеля и катализатор на основе палладия, является высокоселективной к желаемому олефиновому продукту, обеспечивает высокий коэффициент извлечения олефинов и является весьма надежной. В других аспектах было найдено, что управление профилем состава инертного соединения или соединения разбавителя внутри реакторной системы каталитической дистилляции может использоваться для того, чтобы оптимизировать реакцию в слоях катализатора, а также извлечение и чистоту продукта.

Варианты осуществления в настоящем документе описываются как полезные для обработки выходного потока углеводородов C5 установки парового крекинга. Аналогичные потоки углеводородов C5, содержащие относительно большое количество высокоактивных соединений, также могут обрабатываться в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Однако благодаря относительно низкому уровню высокоактивных соединений, обычно присутствующих в выходном потоке установки каталитического крекинга, процессы, относящиеся к обработке выходного потока установки каталитического крекинга, могут рассматриваться как нерелевантные, поскольку специалист в данной области техники не стал бы рассматривать обработку таких потоков таким образом из-за излишних дополнительных капитальных и эксплуатационных расходов.

В то время как настоящее раскрытие включает в себя ограниченное количество вариантов осуществления, специалисту в данной области техники, обладающему преимуществом этого раскрытия, будет понятно, что могут быть разработаны и другие варианты осуществления, которые не выходят за пределы области охвата настоящего раскрытия. Соответственно область охвата должна быть ограничена только прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга, содержащий

реакцию смешанного потока углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, в которой циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена;

разделение прореагировавшей смеси для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и диены C5;

подачу второй фракции и водорода в реакторную систему каталитической дистилляции, причем вторая фракция вводится между первой зоной катализатора и второй зоной катализатора;

одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции

отделение линейных олефинов C5 от циклических олефинов C5 и диенов C5, содержащихся во второй фракции;

селективное гидрирование по меньшей мере части диенов C5 для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5;

извлечение дистиллята, включающего линейные олефины C5, из реакторной системы каталитической дистилляции;

извлечение кубового продукта, включающего циклические олефины C5, из реакторной системы каталитической дистилляции;

подачу насыщенного углеводородного разбавителя в реакторную систему каталитической дистилляции;

определение концентрации насыщенного углеводородного разбавителя на одном или более уровнях колонны и

регулировку одного или более рабочих параметров колонны для поддержания заданной концентрации или профиля концентрации насыщенного углеводородного разбавителя на одном или более уровнях колонны.

2. Способ по п.1, в котором стадии реакции потока смешанных углеводородов и разделения прореагировавшей смеси выполняются одновременно в дистилляционной колонне низкой температуры/низкого давления, преобразуя циклопентадиен в димеризованный продукт, содержащий дициклопентадиен, и фракционируя поток смешанных углеводородов, формируя первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и диены C5.

3. Способ по п.2, дополнительно содержащий работу дистилляционной колонны низкой температуры/низкого давления в режиме непрерывной жидкостной дистилляции.

4. Способ по п.2, в котором среднее время пребывания в дистилляционной колонне низкой температуры/низкого давления находится в диапазоне от 0,2 до 6 ч.

5. Способ по п.4, в котором это среднее время пребывания является достаточным для того, чтобы обеспечить димеризацию более чем 90 мас.% циклопентадиена.

6. Способ по п.2, дополнительно содержащий работу дистилляционной колонны низкой температуры/низкого давления при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа) при температуре дефлегматора в диапазоне от приблизительно 90°F (32,2°C) до приблизительно 150°F (65,6°C) и при температуре ребойлера в диапазоне от приблизительно 155°F (68,3°C) до 300°F (148,9°C).

7. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя выпуск части кубового продукта; реакцию остальной части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя.

8. Способ по п.1, в котором насыщенный углеводородный разбавитель содержит один или более углеводородов, имеющих нормальную температуру кипения по меньшей мере 102,5°F (39,2°C).

9. Способ по п.1, дополнительно содержащий подачу дистиллята из реакторной системы каталитической дистилляции в блок реакции обмена и преобразование линейных олефинов C5 в пропилен.

10. Способ по п.1, в котором дистиллят содержит менее чем 2,5 мас.% циклопентана и в котором вторая фракция содержит менее чем 0,5 мас.% бензола.

11. Способ по п.1, в котором извлечение олефинов, измеренное как количество молей линейных и разветвленных олефинов C5 в дистилляте, деленное на количество молей линейных и разветвленных олефинов C5 и диенов в смешанном углеводородном потоке, составляет более 83%.

12. Способ по п.7, в котором стадия реакции выполняется в реакторе димеризации, а разделение прореагировавшей смеси выполняется в ректификационной колонне, причем этот способ дополнительно содержит

работу реактора димеризации при давлении в диапазоне от приблизительно 130 абс. фунтов на кв. дюйм (896,3 абс. кПа) до приблизительно 170 абс. фунтов на кв. дюйм (1172,1 абс. кПа) и температуре в диапазоне от приблизительно 210°F (98,9°C) до приблизительно 250°F (121,1°C);

работу ректификационной колонны при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа) и при температуре конденсатора в диапазоне от приблизительно 97°F (36,1°C) до 213°F (100,6°C);

работу реакторной системы каталитической дистилляции при давлении в диапазоне от приблизительно 60 абс. фунтов на кв. дюйм (413,7 абс. кПа) до приблизительно 240 абс. фунтов на кв. дюйм (1654,7 абс. кПа) и температуре ребойлера в диапазоне от 220°F (104,4°C) до 320°F (160,0°C) и при парциальном давлении водорода в диапазоне от приблизительно 1 фунта на кв. дюйм (6,9 кПа) до приблизительно 25 абс. фунтов на кв. дюйм (172,4 абс. кПа) и

работу блока полного гидрирования при давлении в диапазоне от приблизительно 220 абс. фунтов на кв. дюйм (1516,8 абс. кПа) до приблизительно 300 абс. фунтов на кв. дюйм (2068,4 абс. кПа) и при температуре в диапазоне от приблизительно 200°F (93,3°C) до 260°F (126,7°C).

13. Способ по п.1, дополнительно содержащий частичное испарение второй фракции перед введением второй фракции в реакторную систему каталитической дистилляции, в котором частичный испаритель работает при условиях, достаточных для того, чтобы испарить от 5 до 95 мас.% диенов C5.

14. Способ по п.1, дополнительно содержащий разделение дистиллята для извлечения продуктовой фракции, содержащей линейные олефины C5, и рециркуляционной фракции, содержащей циклопентен.

15. Способ по п.1, в котором реакторная система каталитической дистилляции имеет по меньшей мере три реакционные зоны, включая (а) первую реакционную зону, расположенную ниже уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; (b) вторую реакционную зону, расположенную выше уровня подачи потока, содержащего олефины C5, и содержащую катализатор на основе никеля; и (с) третью реакционную зону, расположенную выше второй реакционной зоны и содержащую катализатор на основе палладия.

16. Способ по п.15, в котором катализатор на основе никеля содержит от приблизительно 5 до приблизительно 30 мас.% никеля.

17. Способ по п.16, в котором катализатор на основе никеля располагается на подложке из кизельгура, имеет площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 400 м²/г и имеет объем порового пространства в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,7 мл/г.

18. Способ по п.15, в котором катализатор на основе палладия содержит от приблизительно 0,2 до

приблизительно 1,0 мас.% палладия, расположенного на подложке из глинозема.

19. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя определение плотности жидкой фракции на одном или более уровнях реакторной системы каталитической дистилляции и

регулировку одного или более рабочих параметров реакторной системы каталитической дистилляции для поддержания заданной плотности или профиля плотности на одном или более уровнях реакторной системы каталитической дистилляции.

20. Способ производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга, содержащий

реакцию потока смешанных углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5 и углеводороды C6+, в реакторе димеризации, в котором циклопентадиен димеризуется с образованием дициклопентадиена, образуя выходной поток реактора димеризации;

разделение выходного потока реактора димеризации в ректификационной колонне для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и линейные диены C5;

подачу второй фракции, потока насыщенного углеводородного разбавителя и водорода в реакторную систему каталитической дистилляции, причем вторая фракция вводится ниже первой зоны катализатора;

одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции

отделение линейных олефинов C5 от насыщенного углеводородного разбавителя, циклических олефинов C5 и линейных диенов C5, содержащихся во второй фракции; и

селективное гидрирование по меньшей мере части диенов C5 для того, чтобы сформировать дополнительные линейные олефины C5;

извлечение линейных олефинов C5 в дистилляте из реакторной системы каталитической дистилляции;

извлечение циклических олефинов C5 в кубовом продукте из реакторной системы каталитической дистилляции;

выпуск части кубового продукта;

реакцию остальной части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и

рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя.

21. Способ по п.20, дополнительно содержащий подачу второй фракции в блок селективного гидрирования с неподвижным слоем для селективного гидрирования диенов C5 перед подачей второй фракции в реакторную систему каталитической дистилляции.

22. Способ по п.20, дополнительно содержащий частичное испарение второй фракции перед введением второй фракции в реакторную систему каталитической дистилляции.

23. Способ по п.20, дополнительно содержащий разделение дистиллята для извлечения продуктовой фракции, содержащей линейные олефины C5, и рециркуляционной фракции, содержащей циклопентен.

24. Способ производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга, содержащий

подачу потока смешанных углеводородов, содержащего циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5, диены C5 и углеводороды C6+, в дистилляционную колонну низкой температуры/низкого давления;

одновременно в дистилляционной колонне низкой температуры/низкого давления

реакцию циклопентадиена с образованием димеризованного продукта, содержащего дициклопентадиен;

разделение потока смешанных углеводородов для того, чтобы сформировать первую фракцию, содержащую углеводороды C6+ и дициклопентадиен, и вторую фракцию, содержащую линейные и циклические олефины C5 и диены C5;

подачу второй фракции и водорода в реакторную систему каталитической дистилляции, причем вторая фракция вводится между первой зоной катализатора и второй зоной катализатора;

одновременно в реакторной системе каталитической дистилляции

отделение линейных олефинов C5 от циклических олефинов C5 и диенов C5, содержащихся во второй фракции;

селективное гидрирование по меньшей мере части диенов C5 для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5;

извлечение дистиллята, содержащего линейные олефины C5, из реакторной системы каталитической дистилляции;

извлечение кубового продукта, содержащего циклические олефины C5, из реакторной системы каталитической дистилляции;

выпуск части кубового продукта;
 реакцию остальной части кубового продукта в блоке полного гидрирования для преобразования циклических олефинов C5 в циклопентан и

рециркуляцию циклопентана в реакторную систему каталитической дистилляции в качестве насыщенного углеводородного разбавителя.

25. Способ по п.24, дополнительно содержащий работу дистилляционной колонны низкой температуры/низкого давления в режиме непрерывной жидкостной дистилляции.

26. Способ по п.24, в котором поток насыщенного углеводородного разбавителя подается вместе со второй фракцией и водородом в реакторную систему каталитической дистилляции.

27. Способ по п.24, в котором среднее время пребывания в дистилляционной колонне низкой температуры/низкого давления находится в диапазоне от 0,2 до 6 ч.

28. Способ по п.27, в котором это время пребывания является достаточным для того, чтобы обеспечить димеризацию более чем 90 мас.% циклопентадиена.

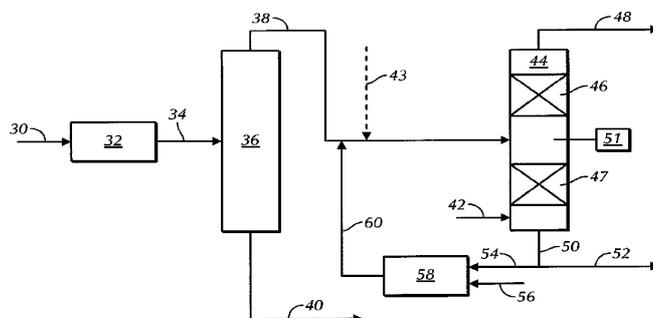
29. Способ по п.1, дополнительно содержащий работу дистилляционной колонны низкой температуры/низкого давления при давлении в диапазоне от приблизительно 15 абс. фунтов на кв. дюйм (103,4 абс. кПа) до приблизительно 85 абс. фунтов на кв. дюйм (586,1 абс. кПа), температуре дефлегматора в диапазоне от приблизительно 90°F (32,2°C) до приблизительно 150°F (65,6°C) и при температуре ребойлера в диапазоне от приблизительно 155°F (68,3°C) до 300°F (148,9°C).

30. Система для производства олефинов C5 из углеводородов C5 установки парового крекинга, содержащая

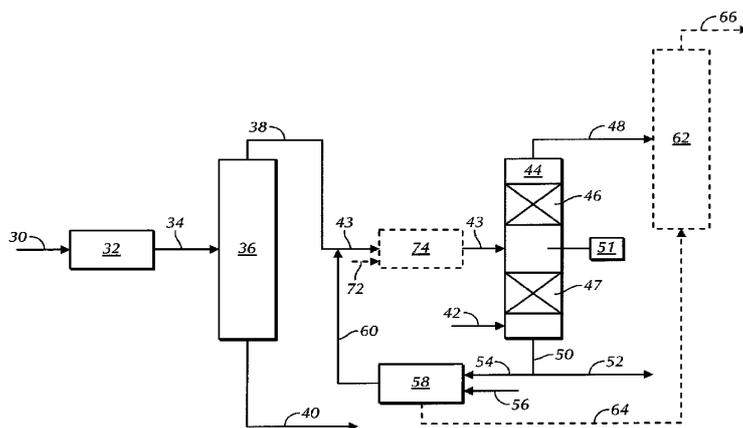
дистилляционную колонну низкой температуры/низкого давления, выполненную с возможностью одновременно (а) фракционировать поток смешанных углеводородов, содержащий циклопентадиен, линейные олефины C5, циклические олефины C5, диены C5 и углеводороды C6+, для того чтобы извлечь дистиллят, содержащий линейные и циклические олефины C5 и диены C5, и (б) димеризовать циклопентадиен; и

реакторную систему каталитической дистилляции, выполненную с возможностью одновременно (а) отделять линейные олефины C5 от циклических олефинов C5 и диенов C5 в дистилляте и (б) селективно гидрировать по меньшей мере часть диенов C5 в дистилляте, для того, чтобы сформировать дополнительные олефины C5;

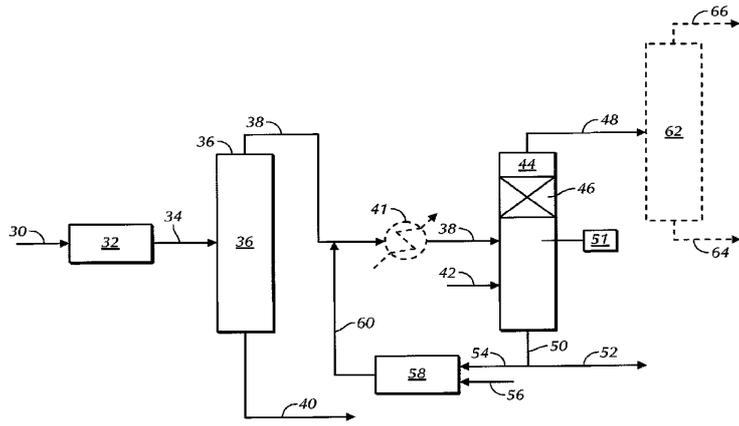
блок полного гидрирования, выполненный с возможностью преобразования циклических олефинов C5, извлекаемых в качестве кубового продукта из реакторной системы каталитической дистилляции, в циклопентен.



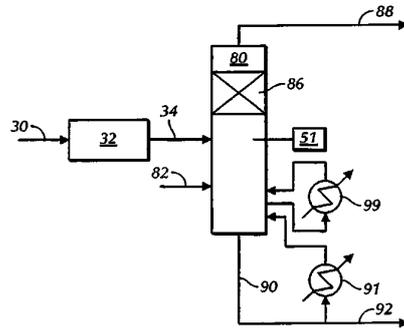
Фиг. 1



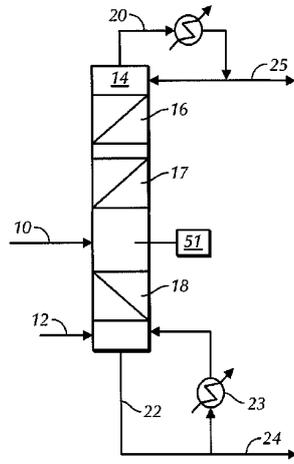
Фиг. 2



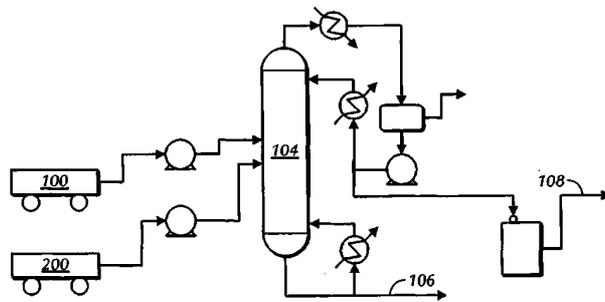
Фиг. 3



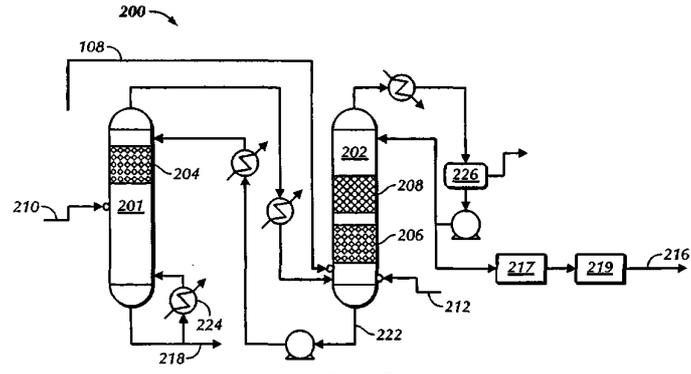
Фиг. 4



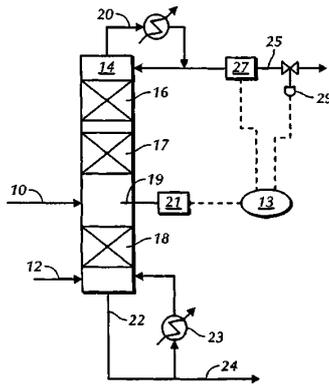
Фиг. 5



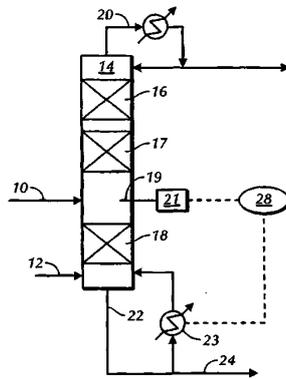
Фиг. 6



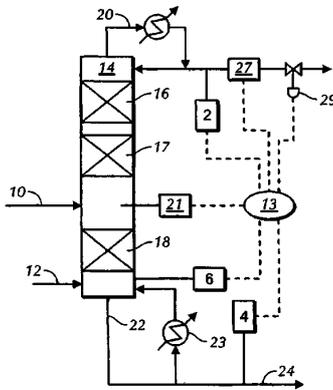
Фиг. 7



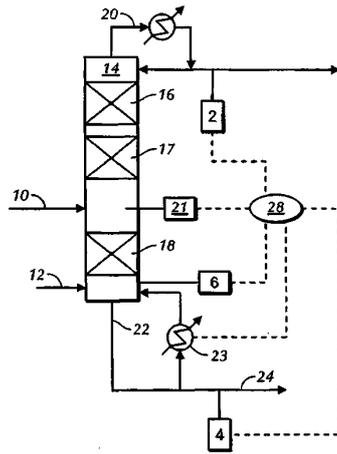
Фиг. 8



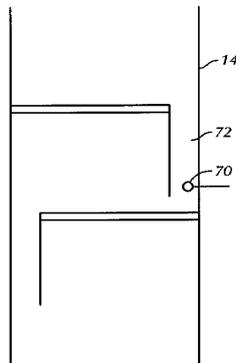
Фиг. 9



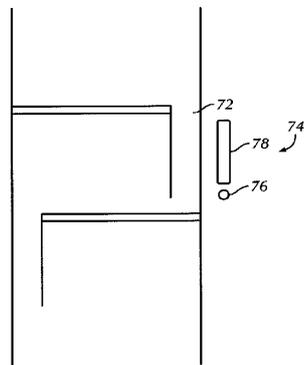
Фиг. 10



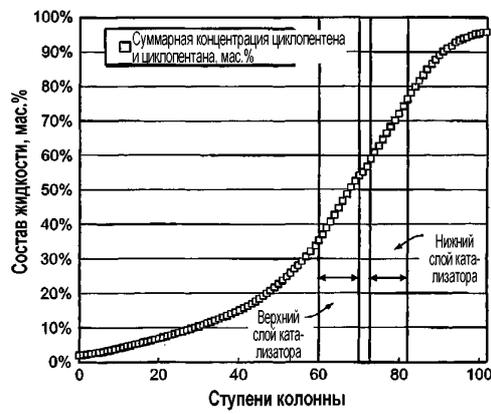
Фиг. 11



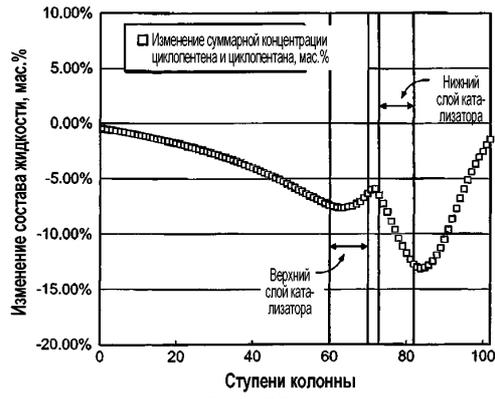
Фиг. 12



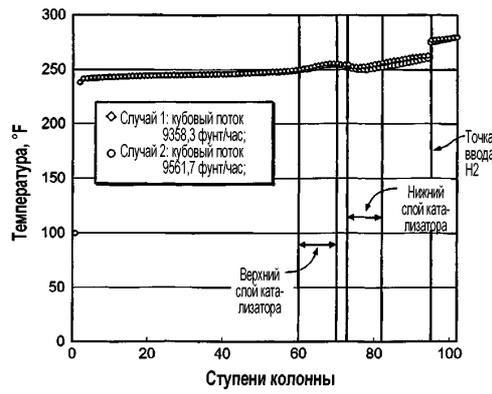
Фиг. 13



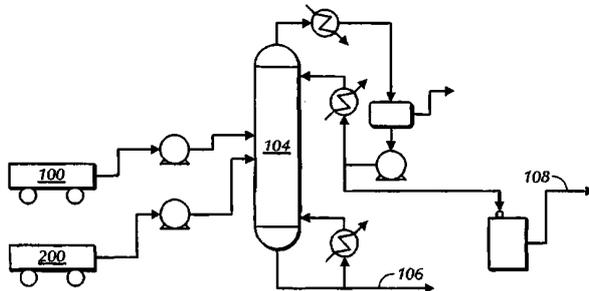
Фиг. 14



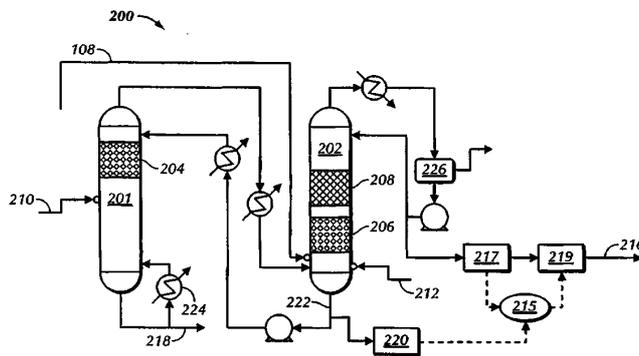
Фиг. 15



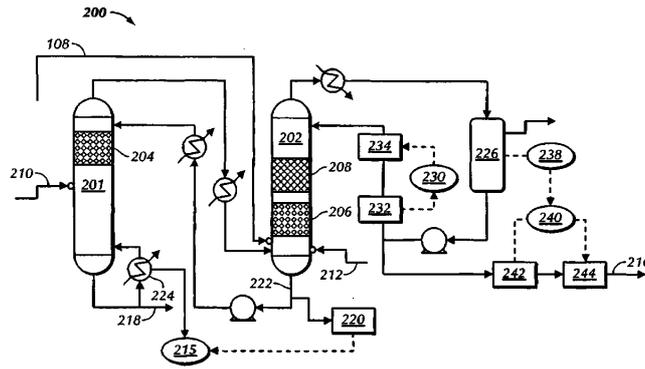
Фиг. 16



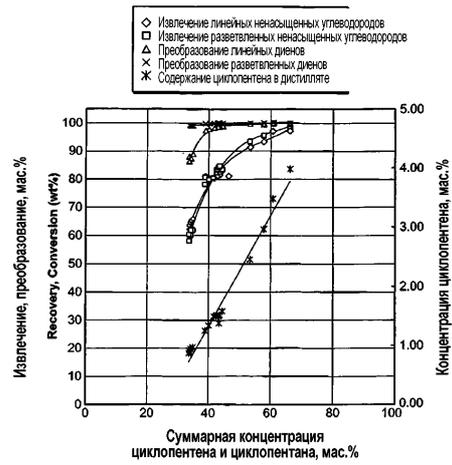
Фиг. 17



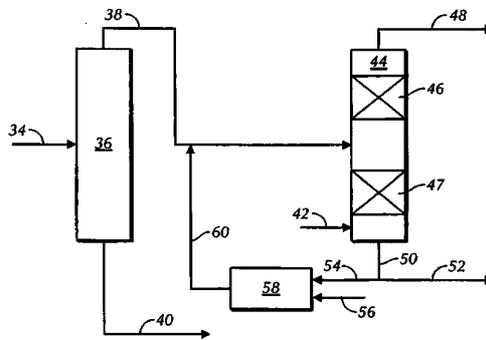
Фиг. 18



Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21