

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036034**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.16

(51) Int. Cl. **C07C 5/333 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201700421

(22) Дата подачи заявки
2015.03.09

(54) **УСТРАНЕНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА**

(31) **14/642,204**

(56) **US-A1-20050080306**

(32) **2015.03.09**

US-A-4347396

(33) **US**

US-A-5258348

(43) **2018.02.28**

US-A1-20090318743

(86) **PCT/US2015/019461**

US-A-5461179

(87) **WO 2016/144315 2016.09.15**

WO-A1-0144146

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

(72) Изобретатель:
Пелати Джозеф И. (US)

(74) Представитель:
Черникова О.В. (RU)

(57) Способ может включать в себя остановку реактора, при этом этилбензол подвергается дегидрированию до стирола в присутствии пара и катализатора, выполненного с возможностью катализировать дегидрирование этилбензола в стирол. Остановка реактора может включать в себя снижение температуры реактора. Остановка реактора может включать в себя подачу потока продувки в реактор. Подача потока продувки может включать в себя увеличение молярного соотношения пар-этилбензол входного потока в реактор. Подача потока продувки может включать в себя подачу пара и одного или нескольких из H₂, CO₂ и стирола в реактор. Этот способ может включать в себя прекращение подачи потока продувки в реактор и подачу в реактор потока продувки инертным газом. Остановка реактора может выполняться без использования потока продувки только паром.

B1

036034

036034

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Варианты осуществления настоящего изобретения в целом относятся к устранению агломерации катализатора.

Уровень техники

Полимеры стирола представляют собой широко распространённые и дорогостоящие полимерные материалы, которые могут использоваться при изготовлении различных изделий от корпуса электронных устройств для игрушек до одноразовых тарелок и чашек. Химическая формула стирольного мономера представляет собой $C_6H_5C_2H_3$, и его структура включает в себя бензольное кольцо с присоединенной этиленовой группой. Стирол обычно получают путем дегидрирования этилбензола. Этилбензол имеет химическую формулу $C_6H_5C_2H_5$, и его структура включает в себя бензольное кольцо с присоединенной этильной группой.

Дегидрирование этилбензола происходит в реакторной системе для дегидрирования, которая может включать в себя одну или несколько реакционных камер дегидрирования и оборудование для переработки ниже по потоку. Перегретый водяной пар и этилбензол поступают в реакционную камеру(камеры) в качестве входного пара, где катализатор дегидрирования катализирует конверсию этилбензола в стирол. Механизм реакции дегидрирования включает в себя потерю двух атомов водорода из этильной группы с образованием двойной углерод-углеродной связи. Таким образом, химические материалы, выходящие из реакционной камеры(камер), обычно включают в себя стирол, газообразный водород и пар, а также непрореагировавший этилбензол и другие соединения, которые можно назвать отходящим газом стирола.

Иногда может быть желательным использовать циклический режим эксплуатации реакторной системы для дегидрирования, также называемый с остановкой, для осуществления очистки, ремонта, замены катализатора или выполнения иных операций обслуживания реакторной системы для дегидрирования. Как правило, процедура остановки реакторной системы для дегидрирования включает в себя охлаждение реакционных камер дегидрирования только паровой продувкой.

Агломерация катализатора может увеличить время, необходимое для завершения рабочего цикла. Агломерация катализатора может включать образование слоев агрегированного катализатора в реакторной системе для дегидрирования, которые могут быть сконденсированы с калием. Агломерация катализатора может быть, по меньшей мере частично, вызвана миграцией калия и длительным временем работы реакторной системы для дегидрирования. Не вдаваясь слишком глубоко в теорию, можно отметить, что калий является основным компонентом катализатора и может образовывать КОН (гидроксид калия) при взаимодействии с водяным паром при повышенных температурах. КОН имеет значительное давление паров и низкую температуру плавления, что позволяет КОН быть мобильным в условиях реакции. Высокое содержание калия и длительное время использования водяного пара для разбавления может увеличить степень агломерации катализатора в реакторных системах для дегидрирования.

Сущность изобретения

Один из вариантов настоящего изобретения включает в себя способ. Способ включает в себя остановку реактора, при этом этилбензол подвергается дегидрированию до стирола при наличии водяного пара и катализатора, выполненного с возможностью катализировать дегидрирование этилбензола в стирол. Остановка реактора включает в себя снижение температуры реактора, увеличение молярного отношения пара к этилбензолу входного потока в реактор с образованием продувочного потока и подачу продувочного потока в реактор.

Один из вариантов настоящего изобретения включает в себя способ. Способ включает в себя остановку реактора, при этом этилбензол подвергается дегидрированию до стирола в присутствии катализатора, содержащего калий, который выполнен с возможностью катализировать дегидрирование этилбензола до стирола. Остановка реактора включает в себя снижение температуры реактора, увеличение молярного отношения пара к этилбензолу входного потока в реактор с образованием продувочного потока и подачу продувочного потока в реактор. Способ включает в себя прекращение подачи продувочного потока в реактор и подачу в реактор потока продувки инертным газом. Остановка реактора осуществляется без использования продувочного потока, содержащего только водяной пар.

Один из вариантов настоящего изобретения включает в себя способ. Способ включает в себя остановку реактора, при этом этилбензол подвергается дегидрированию до стирола при наличии катализатора, выполненного с возможностью катализировать дегидрирование этилбензола в стирол. Остановка реактора включает в себя снижение температуры реактора и подачу продувочного потока в реактор. Продувочный поток включает в себя пар и один или несколько из H_2 , CO_2 и стирола.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение может быть понято из нижеследующего подробного описания совместно с прилагаемыми чертежами.

На фиг. 1 показан график процентного показателя конверсии этилбензола в зависимости от температуры реактора при низких температурах, высоких отношениях пар-масло;

на фиг. 2 показан график зависимости средней величины прочности на раздавливание от температуры для различных процедур остановки катализатора.

Подробное описание

Далее будет представлено подробное описание. Описание включает в себя конкретные варианты осуществления, версии и примеры, однако изобретение не ограничивается этими вариантами осуществления, версиями или примерами, которые дают возможность специалисту в данной области техники внедрить и использовать изобретение при объединении этой информации с доступной информацией и технологиями.

Ниже приведены различные используемые здесь термины. В той мере, в которой термин, используемый в формуле изобретения, не определен ниже, его следует рассматривать в самом широком смысле, в котором специалисты в данной области техники применяют такой термин, как это отражено в печатных публикациях и выданных патентах на дату подачи заявки. Кроме того, если не указано иное, все соединения, описанные здесь, могут быть замещенными или незамещенными, и перечень соединений включает в себя их производные.

Кроме того, различные диапазоны и/или числовые ограничения могут быть прямо указаны ниже. Следует признать, что, если не указано иное, предполагается, что конечные значения должны быть взаимозаменяемыми. Кроме того, любые диапазоны включают в себя итерационные диапазоны подобной величины, находящиеся в явно указанных диапазонах или ограничениях.

Дегидрирование этилбензола происходит в реакторной системе для дегидрирования, которая может включать в себя одну или несколько реакционных камер дегидрирования и оборудование для переработки ниже по потоку. Перегретый водяной пар и этилбензол поступают в реакционную камеру(камеры) в качестве входного потока, где катализатор катализирует конверсию этилбензола в стирол. Молярное отношение пар-этилбензол при дегидрировании этилбензола может составлять, например, по меньшей мере около 4:1, по меньшей мере около 5:1, по меньшей мере около 8:1 или по меньшей мере около 10:1. Реакцию дегидрирования этилбензола обычно проводят при температуре от около 500 до 650°C и атмосферном давлении до субатмосферного давления, таком как около 5-20 psia (абсолютное давление в фунтах на квадратный дюйм).

Один или несколько вариантов осуществления относятся к процессу остановки реактора, в котором этилбензол подвергается дегидрированию до стирола при наличии катализатора, выполненного с возможностью катализировать дегидрирование этилбензола до стирола.

Способ может включать в себя снижение температуры реактора. Например, но без ограничения этим, температура реактора может быть снижена до температуры в диапазоне от менее чем 650 до 300°C, или от 575 до 360°C, или от 550 до 400°C, или от 550 до 450°C, или от 500 до 450°C, от 500 до 460°C. Температура реактора может быть снижена до 575°C, 550°C или, например, 500°C. В некоторых вариантах осуществления до снижения температуры реактора реактор может работать в условиях реакции.

Способ может включать в себя использование продувочного потока в реакторе. Продувочный поток может включать в себя водяной пар и этилбензол. Например, но без ограничения этим, при дегидрировании этилбензола в стирол в реактор может подаваться входной поток, который включает в себя пар и этилбензол. Подача продувочного потока может включать в себя регулирование молярного отношения пар-этилбензол входного потока к молярному отношению пар-этилбензол (также называемому молярным отношением пар-масло) продувочного потока. Например, но без ограничения этим, молярное отношение пар-этилбензол в продувочном потоке может быть больше молярного отношения пар-этилбензол входного потока, и подача продувочного пара может включать в себя увеличение молярного отношения пар-этилбензол входного потока. Увеличение молярного отношения пар-этилбензол может включать в себя увеличение количества вводимого пара в реактор, уменьшение количества этилбензола, вводимого в реактор, или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления продувочный поток может иметь молярное отношение пар-этилбензол от 12:1 до 50:1, или от 15:1 до 40:1, или от 20:1 до 30:1. Продувочный поток может иметь молярное отношение пар-этилбензол по меньшей мере 12:1, по меньшей мере 15:1, по меньшей мере 20:1 или по меньшей мере 30:1.

В некоторых вариантах осуществления молярное отношение пар-этилбензол продувочного потока поддерживается в диапазоне от 12:1 до 50:1, тогда как температура реактора далее снижается до температуры в диапазоне от менее 650 до 360°C. Например, но без ограничения этим, молярное отношение пар-этилбензол в продувочном потоке может непрерывно поддерживаться от 12:1 до 50:1 или от 15:1 до 40:1 или от 20:1 до 30:1, в то время как температура реактора находится в диапазоне от 550 до 450°C во время остановки реактора.

Продувочный поток может включать в себя пар и один или несколько из H₂, CO₂ и стирола. Например, но без ограничения этим, один или несколько из H₂, CO₂ и стирол могут присутствовать в качестве побочных продуктов дегидрирования этилбензола или могут быть добавлены в пар перед введением в реактор. Например, но без ограничения этим, при дегидрировании этилбензола до стирола входной поток, который включает в себя пар и этилбензол, может подаваться в реактор. Подача продувочного потока может включать в себя остановку подачи этилбензола в реактор и добавление одного или нескольких из H₂, CO₂ и стирола с паром. Наличие пара и одного или нескольких из H₂, CO₂ и стирола в продувочном

потоке может поддерживаться, в то время как температура реактора далее снижается до температуры в пределах от менее чем 650 до 360°C. Например, но без ограничения этим, наличие пара и одного или нескольких из H₂, CO₂ и стирола в продувочном потоке может непрерывно поддерживаться, в то время как температура реактора находится в диапазоне от 550 до 450°C во время остановки реактора.

Подача продувочного потока может начинаться после того, как температура реактора будет уменьшена, как только температура в реакторе будет уменьшена или до того, как температура реактора будет уменьшена.

В некоторых вариантах осуществления температура в реакторе может поддерживаться постоянной при подаче продувочного потока в реактор в течение периода времени от 1 до 24 ч, или от 4 до 18 ч, или от 6 до 16 ч, или от 8 до 14 ч, или от 10 до 12 ч. Например, но без ограничения этим, температуру реактора можно поддерживать постоянной до дальнейшего снижения температуры реактора.

Остановка реактора может выполняться без использования продувочного потока, содержащего только пар. Продувочный поток, содержащий только пар, может представлять собой продувочный поток, который включает в себя пар, но не включает в себя один или несколько компонентов: этилбензол, H₂, CO₂ и стирол. Продувочный поток, содержащий только пар, может быть продувочным паром, который включает в себя только водяной пар. В некоторых вариантах осуществления остановку реактора осуществляют без использования продувочного потока, содержащего только пар, в условиях, когда агломерация калия является наиболее проблематичной. Условия, в которых агломерация калия является наиболее проблематичной, могут включать в себя наличие пара; температуры от 400 до 600°C, или от 425 до 575°C, или от 450 до 550°C, или от 475 до 525°C, или около 500°C, или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления остановка реактора производится без использования продувочного потока, содержащего только пар, после завершения нормальной работы реактора для краткосрочной или длительной остановки.

Способ может включать в себя прекращение подачи этилбензола в реактор до прекращения подачи пара в реактор. В некоторых вариантах осуществления температура реактора может быть далее уменьшена после прекращения подачи этилбензола в реактор и до прекращения подачи пара в реактор.

Остановка реактора может включать в себя после подачи продувочного потока в реактор дальнейшее снижение температуры реактора. Например, но без ограничения этим, температура реактора может быть далее уменьшена до температуры в пределах от менее чем 650 до 300°C, или от 575 до 360°C, или от 550 до 400°C, или от 550 до 450°C, или от 500 до 450°C, от 500 до 460°C. Остановка реактора может включать в себя продолжение подачи продувочного потока в реактор при дальнейшем снижении температуры в реакторе. Остановка реактора может включать в себя прекращение подачи продувочного потока в реактор перед дальнейшим снижением температуры реактора.

Способ может включать в себя прекращение подачи продувочного потока в реактор и подачу потока продувки инертным газом в реактор. Например, поток продувки инертным газом может включать в себя азот. После подачи потока продувки инертным газом в реактор, способ может включать в себя дальнейшее снижение температуры реактора. Например, но без ограничения этим, температура реактора может быть далее снижена до температуры в интервале от 20 до 400°C или до температуры не более 400°C, или не более 360°C, или не более 300°C. Температура в реакторе может поддерживаться постоянной при подаче потока продувки инертным газом в реактор в течение периода времени от 1 до 24 ч, или от 4 до 18 ч, или от 6 до 16 ч, или от 8 до 14 ч, или от 10 до 12 ч. Например, но без ограничения этим, температуру можно удерживать постоянной до дальнейшего снижения температуры.

В некоторых вариантах осуществления молярное отношение пар-этилбензол продувочного потока может непрерывно поддерживаться от 12:1 до 50:1 с момента, когда продувочный поток вводится в реактор, до тех пор, пока продувочный поток не будет заменен потоком продувки инертным газом. Поток продувки инертным газом может быть введен в реактор после продувочного потока, имеющего молярное отношение пар-этилбензол в диапазоне от 12:1 до 50:1, и без каких-либо потоков продувки, вводимых в реактор в промежутках между продувочным потоком и потоком продувки инертным газом.

После остановки реактора катализатор или агломерированные массы частиц катализатора могут иметь среднюю прочность на раздавливание, которая ниже средней прочности на раздавливание, имевшейся у катализатора перед остановкой реактора. Например, но без ограничения этим, после остановки реактора катализатор может иметь среднюю прочность на раздавливание, которая по меньшей мере на 10%, или по меньшей мере на 15%, или по меньшей мере на 25%, или по меньшей мере на 40%, или по меньшей мере на 50% ниже, чем средняя прочность на раздавливание катализатора до остановки реактора. Средняя прочность на раздавливание может быть измерена в соответствии с ASTM D4179-11.

Катализатор может включать в себя один или несколько из Fe, K и Ce. Например, катализатор может включать в себя промотируемый калием оксид железа. В некоторых вариантах осуществления катализатор может, главным образом, включать в себя промотируемый калием оксид железа. Например, но без ограничения этим, катализатор может включать в себя более 50, или 60, или 70, или 80, или 90, или 95 мас.% промотируемого калием оксида железа от общего веса катализатора.

Без углубления в теорию отметим, что агломерация катализатора может быть вызвана миграцией

калия (К). Калийные соли могут образовывать КОН при высоких температурах при наличии пара. КОН плавится при 360°C (680°F) и имеет значительное давление паров, что может сделать КОН подвижным в этих условиях. В таких условиях калий может выйти из катализатора и реактора в течение всего срока службы катализатора. Когда калий мигрирует в достаточных количествах в пустотные пространства между частицами катализатора, калий может действовать как цемент, который связывает слой катализатора в агломерированную массу, которую может быть сложно удалить во время цикла работы. Многие катализаторы, используемые при дегидрировании этилбензола, имеют длительный срок службы, причем срок службы катализатора может длиться от 36 до 42 месяцев или дольше. Каталитические составы с высокой концентрацией калия при более длительном времени в потоке могут иметь большую величину миграции калия, что может вызвать агломерацию катализатора. Некоторые процедуры остановки могут привести к более сильной агломерации катализатора из-за использования определенных температур, газов для продувки и конкретных условий. Агломерация катализатора может привести к значительному увеличению продолжительности циклов обслуживания, поскольку агломерированные слои катализатора могут быть зацементированы калием, что затрудняет удаление таких слоев катализатора.

Наличие этилбензола в продувочном паре может вызвать образование стирола, H₂, CO₂ или их комбинации в реакторе во время продувки реактора. Без углубления в теорию отметим, что CO₂ может превращать летучий КОН, подвижную форму калия, присутствующую в реакторе, в карбонат калия, нелетучую, неподвижную форму калия. Без углубления в теорию отметим, что H₂ может вызывать удаление кокса, восстановление оксида железа, ингибирование КОН или их комбинации, что может снизить агломерацию катализатора.

Примеры

Пример 1. Эксперименты в трубчатой печи.

Первоначальные пробные эксперименты проводились с горизонтальной трубчатой печью 30 дюймов в длину и металлическим трубчатым реактором с внутренним диаметром (ID) в 1 дюйм с закачкой пара. Используемые образцы катализатора были обернуты в проволочную сетку и установлены на месте в осевом направлении посредством металлического стержня. Воду подавали в установку со скоростью 0,5 мл/мин при температурах от 350 до 550°C. Реактор продували азотом при температуре перед разгрузкой, чтобы образцы были сухими. Образцы использованного катализатора нагревали при различных температурах в паре для идентификации миграции К, приводящей к агломерации катализатора. Наблюдалось, что частицы использованного катализатора, когда они смешивались с карбонатом калия, цементировались после обработки, качественно демонстрируя агломерацию. Значительное изменение в повторных экспериментах было вызвано несогласованным контактом частиц с частицами; однако как миграция К, так и каталитическая агломерация были четко продемонстрированы в лаборатории.

Пример 2. Данные реактора с высоким молярным отношением пар-этилбензол.

Типичная процедура остановки обычно включает в себя сначала удаление потока этилбензола и последующее замещение потока пара азотом при охлаждении слоя катализатора. При такой типичной процедуре остановки обычно наблюдается значительный период времени, когда слой катализатора находится при высокой температуре в контакте только с паром. Например, в начале процедуры остановки пар и этилбензол текут через слой катализатора при понижении температуры реактора. При температуре от 538°C до 580°C (1000-1076°F) поток этилбензола, как правило, останавливается. Температура, при которой останавливается поток этилбензола, может изменяться в зависимости от используемого катализатора. Типичная процедура остановки обычно включает в себя охлаждение под потоком только пара до достижения температуры около 425°C (797°F), и затем пар будет заменен циркулирующей азотной продувкой. Без углубления в теорию, период охлаждения потоком только пара может вызвать усиление агломерации катализатора, так как температура плавления КОН составляет 360°C (680°F).

Эксперименты по демонстрации степени дегидрирования при более низких температурах и более высоких молярных отношениях пар-этилбензол проводились в изотермическом реакторе с использованием катализатора, который включает в себя калий. Катализатор (57 мл) измельчали и просеивали с ячейкой 8-14 и загружали в трубчатый металлический реактор. Эксперименты проводились при часовой объемной скорости жидкости (LHSV), равной 0,4, и выходном давлении 765 мбар. Условия реакции первоначально содержали молярное отношение пар-этилбензол, равное 7, до снижения температуры и повышения молярного отношения пар-этилбензол до 20 и 30. Температуру снижали поэтапно до 460°C при молярном отношении пар-этилбензол 20, затем повышали поэтапно до молярного отношения пар-этилбензол 30.

В изотермическом реакторе проводили каталитические испытания с высоким молярным отношением пар-этилбензол, чтобы идентифицировать диапазон температур, в которых происходит дегидрирование этилбензола до стирола. Температуры от 460 до 560°C (860-1040°F) оценивали при молярных отношениях пар-этилбензол, равных 20 и 30. Результаты показаны на фиг. 1. Конверсия наблюдалась до 460°C, где осталось еще около 2%. Молярное отношение пар-этилбензол, равное 30, не сильно отличалось от молярного отношения пар-этилбензол, равного 20, при более низких температурах. Рабочий диапазон высокого молярного отношения пар-этилбензол доходит примерно до 450°C (843°F) на основании

экстраполяции данных реактора.

Пример 3. Был проведен лабораторный тест для изучения агломерации катализатора с использованием композитных пеллет, полученных из использованных порошков катализатора и карбоната калия. Пеллеты помещали в реактор и создавали различные условия с последующим испытанием на прочность на раздавливание экспериментальных пеллет. Высокое молярное отношение пар-этилбензол уменьшало агломерацию катализатора в сравнении с условиями с использованием только пара при повышенных температурах.

Испытание агломерации в изотермическом реакторе.

Тестовые пеллеты получали из использованного порошка катализатора и карбоната калия. Порошки фильтровали через сито с ячейкой 14 и смешивали в массовом отношении 70:30 использованных катализаторов с карбонатом калия. Смесь запрессована с помощью плунжерного штампа под давлением 2000 psi в пеллету диаметром 13 мм, используя 1,5 г порошковой смеси для каждой пеллеты. Толщина пеллет составляла около 6,5 мм. Пеллеты (4 в эксперименте) были размещены на экране проволочной корзины, прикрепленной к концу опорного металлического стержня. Для испытания 13 мм пеллет из использованного катализатора/карбоната калия был использован 1-дюймовый реактор без внутренней тепловой стенки. Этот способ получения пеллет был разработан для моделирования состояния катализатора в реакторах на завершающем этапе работы, где имеются внешние отложения калия, смешанные с использованным катализатором, под весом полностью загруженного реактора. Также были проведены испытания с 2-дюймовым слоем использованного катализатора, расположенным выше по потоку от тестовых пеллет, чтобы имитировать реакционный поток с продуктами дегидрирования. Эксперименты 1-4, как подробно описано ниже, были проведены для моделирования нескольких различных сценариев.

Для определения прочности пеллет после удаления из реактора использовали испытательное устройство для измерения прочности катализатора. Испытательное устройство для измерения прочности катализатора включало в себя металлический плунжер, приводимый в действие азотом высокого давления, и манометр для потока азота для регистрации давления, при котором раздавливались пеллеты. Из-за большого поперечного сечения пеллет металлический стержень диаметром 7 мм был помещен на частицу катализатора для снижения давления, необходимого для разрушения пеллет. Более высокие показатели измеренной величины прочности на раздавливание указывают на агломерацию катализатора, и снижение прочности на раздавливание указывает на уменьшения степени агломерации катализатора.

Эксперимент 1. Опорное значение (быстрая остановка/ N_2 охлаждение).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 2 дней при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равным 7. Затем температуру реактора снижали до 555°C, имитируя остановку. Введение пара и этилбензола в реактор быстро прекращалось, и началось введение продувки азотом. Температуру реактора снижали до 360°C и нагревали азотом в течение ночи. Пеллеты охлаждали и выгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 2. Продувка азотом (N_2 охлаждение в течение ночи).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 2 дней при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пара-этилбензола, равном 7. Температура реактора снижалась до 555°C, имитируя остановку. Введение этилбензола и пара в реактор быстро прекращалось, и началось введение продувки азотом. Температуру реактора снижали до 500°C и выдерживали при 500°C в течение 18 ч при продувке азотом. Нагревание реактора прекращалось, и пеллеты охлаждали и выгружали для испытания на прочность на раздавливание.

Эксперимент 3. Пропаривание (охлаждение паром в течение ночи).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 2 дней при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Температуру реактора снижали до 555°C, затем поток этилбензола в реактор прекращали. Температуру реактора снижали до 500°C, продолжая подачу пара в реактор, и реактор поддерживали в этих условиях в течение 18 ч. Введение пара в реактор прекратили. В реактор вводили продувку азотом, температуру в реакторе понижали до 360°C и реактор выдерживали при этих условиях в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 4. Охлаждение при высоком отношении пар-этилбензол.

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по технологической линии от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Температуру реактора снижали до 550°C, затем изменяли молярное отношение пар-этилбензол с увеличением до 20:1, и было начато охлаждение реактора. Реактор охлаждали до 450°C в течение дня при молярном отношении пар-этилбензол 20:1 и выдерживали в течение ночи. Утром поток этилбензола прекращали и реактор охлаждали до 360°C. Введение

пара в реактор прекратили. В реактор вводили продувку азотом и реактор выдерживали при продувке азотом при 360°C в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании. В табл. 1 показаны результаты испытаний на прочность при раздавливании для экспериментов 1-4.

Таблица 1

Данные прочности на раздавливание, полученные при выполнении экспериментов остановки

№ эксп.	Эксперимент и цели	Среднее значение прочности на раздавливание
1	Охлаждение азотом/быстрое охлаждение до состояния катализатора во время прогона	20
2	Продувка азотом для воздействия инертным газом	31
3	Продувка паром для выполнения стандартной процедуры остановки	28
4	Продувка с высоким S/O для воздействия EB/H ₂ /CO ₂	12

Увеличение прочности на раздавливание коррелируется с увеличением агломерации катализатора. Снижение прочности на раздавливание коррелируется с уменьшением агломерации катализатора. Эксперимент 1 проводили для определения состояния катализатора во время прогона путем быстрого охлаждения пеллет катализатора с быстрым охлаждением и интенсивным потоком азота. Эксперимент 1 служит в качестве контрольной точки перед началом процедуры остановки. В эксперименте 2 катализатор подвергали медленному охлаждению с продувкой азотом. Наблюдалось увеличение прочности пеллет, т.е. прочность на раздавливание пеллет катализатора была увеличена по сравнению с экспериментом 1. Эксперимент 3 наиболее близко напоминает типичную процедуру остановки под паром. Эксперимент 3 показал увеличение прочности на раздавливание пеллет. Эксперимент 4 позволил оценить высокое молярное отношение пар-этилбензол. Пеллеты катализатора в эксперименте 4 демонстрировали снижение прочности на раздавливание по сравнению с экспериментом 1. Пеллеты катализатора в эксперименте 4 были заметно менее прочными при обработке.

Использование высокого молярного отношения пар-этилбензол, а не только пара, при температурах в диапазоне от 460 до 560°C (860-1040°F) приводило к уменьшению эффекта агломерации катализатора.

Пример 4. В примере 4 температурный диапазон экспериментов примера 3 был расширен, и был исследован водородный эффект с паром. В экспериментах примера 4 были использованы тестовые пеллеты, полученные из прессованного порошка использованного катализатора и карбоната калия, как в примере 3. Пеллеты загружали в изотермический реактор ниже по потоку от небольшого слоя катализатора и кондиционировали в типичных условиях эксплуатации.

Тестирование агломерации в изотермическом реакторе.

Испытуемые пеллеты были получены из порошка использованного катализатора из промышленной композиции активированного калия, оксида железа и карбоната калия. Порошки фильтровали через сито с ячейкой 14 и смешивали в массовом отношении 70:30 использованных катализаторов с карбонатом калия. Смесь прессовали с помощью плунжерного штампа под давлением 2000 psi в пеллету диаметром 13 мм, используя 1,5 г порошковой смеси для каждой пеллеты. Толщина пеллет составляла около 6,5 мм. Пеллеты были закреплены в проволочной сетке корзины, прикрепленной к концу опорного металлического стержня. Для проверки 13-миллиметровых пеллет использованного катализатора/карбоната калия использовали 1-дюймовый реактор без внутренней тепловой стенки. Прогонки выполнялись также с 2-дюймовым слоем использованного катализатора выше по потоку от тестовых пеллет, чтобы имитировать реакционный поток с продуктами дегидрирования. Следующие эксперименты были проведены, как описано ниже, для моделирования нескольких различных сценариев. Устройство для испытания на раздавливание катализатора использовалось для измерения прочности пеллет после удаления из реактора. Из-за большого диаметра тестовых пеллет металлический стержень толщиной 7 мм помещался на пеллету, чтобы снизить эффективное давление, необходимое для разрушения пеллет до разумного уровня.

Далее приведены описания экспериментов 0 и 5-10. Испытывали условия применения только пара и высокого молярного отношения пар-этилбензол при 450°C, 500°C и 550°C (842°F, 932°F и 1022°F). В эксперименте 6 водород добавляли к пару для проверки его воздействия. В качестве эталона пеллеты катализатора нагревали в течение ночи в лабораторной печи под открытым небом, эксперимент 0 для определения тепловых эффектов.

Эксперимент 5. Охлаждение паром слоя катализатора выше по потоку (500°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали при условиях реакции в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Образец брали для проверки конверсии. Температуру реактора снижали до 555°C и затем поток этилбензола останавливали. Температуру реактора снижали до 500°C, продолжая подачу пара, и эти условия выдерживали в течение 18 ч. Поток пара был остановлен. Начали продувку азотом, температуру понизили до 360°C и эти условия выдерживали в течение ночи. Пеллеты

охлаждали и затем выгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 6. Охлаждение водородом/паром.

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Температуру реактора снижали до 550°C, затем был введен поток водорода (550 см³/мин (scm))/пара и начато охлаждение. Реактор охлаждали до 500° С в течение дня под потоком водорода/пара и выдерживали в течение ночи. Утром поток водорода прекращали и реактор быстро охлаждали до температуры 360°C. Поток пара был остановлен. Начали продувку азотом и выдерживали при 360°C в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытаний на прочность при раздавливании.

Эксперимент 7. Паровое охлаждение слоя катализатора выше по потоку (450°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Образец брали для проверки конверсии. Температуру реактора снижали до 555°C и затем поток этилбензола останавливали. Температуру реактора снижали до 450°C, продолжая подачу пара, и эти условия выдерживали в течение 18 ч. Поток пара был остановлен. Начали продувку азотом, температуру реактора понизили до 360°C и эти условия выдерживали в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытаний на прочность при раздавливании.

Эксперимент 8. Охлаждение при высоком отношении пар-масло (S/O) (500°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Температура реактора снижалась до 550°C, затем отношение пар-этилбензол доводили до 20:1, и началось охлаждение. Реактор охлаждали до 500°C в течение дня при молярном отношении пар-этилбензол 20:1 и выдерживали в течение ночи. Утром подачу этилбензола прекращали, и реактор охлаждали до 360°C. Поток пара был остановлен. Начали продувку азотом и выдерживали при 360°C в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 9. Охлаждение паром слоя катализатора выше по потоку (550°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Образец брали для проверки конверсии. Температуру реактора снижали до 550°C и затем подачу этилбензола прекращали. Температуру реактора поддерживали на уровне 550°C, продолжая подачу пара и эти условия выдерживали в течение 18 ч. Поток пара был остановлен. Начали продувку азотом, температуру реактора быстро снижали до 360°C и эти условия выдерживали в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 10. Охлаждение при высоком отношении пар-масло (S/O) (550°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм помещали в сетчатую корзину и загружали в реактор. Около 2 дюймов использованного катализатора загружались выше по потоку от пеллет. Реактор доводили до реакционных условий и работали в реакционных условиях в течение 1 дня при 580°C, 750 мбар и молярном отношении пар-этилбензол, равном 7. Температуру реактора снижали до 550°C, и затем отношение пар-этилбензол доводили до 20:1. Реактор выдерживали при 550°C, причем поток имел молярное отношение пар-этилбензол 20:1 в течение 18 ч. Утром подачу пара и этилбензола прекращали и реактор быстро охлаждали до 360°C. Реактор выдерживали при 360°C в течение ночи при продувке азотом. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Эксперимент 10. Термическая обработка в печи воздушной средой (470°C).

Четыре пеллеты размером 13 мм поместили в керамическую чашку. Керамическую чашку с пеллетами поместили в лабораторную печь с доступом атмосферного воздуха нагретую до 475°F, и выдерживали при этих условиях в течение ночи. Пеллеты охлаждали и затем разгружали для испытания на прочность при раздавливании.

Средняя величина прочности на раздавливание для экспериментов 0 и 5-10 показана в табл. 2 ниже. Стандартное отклонение средней величины прочности на раздавливание в табл.2 составляло в среднем 4 фунта на спецификацию.

Обобщенные данные экспериментальных результатов

№ эксп.	Описание	Среднее значение прочности на раздавливание
7	Пар 450°C	31
5	Пар 500°C	60
9	Пар 550°C	40
8	Высокое отношение пар-этилбензол, 500°C	23
10	Высокое отношение пар-этилбензол, 550°C	14
6	Пар и H ₂ , 500°C	37
0	Печь, 475°C	39

Процедура остановки с высоким молярным отношением пар-этилбензол продемонстрировала более низкую прочность на раздавливание пеллет, чем эксперименты с использованием только пара, при каждой температуре в экспериментальном диапазоне, как показано на фиг. 2. Как процедура остановки с высоким молярным отношением пар-этилбензол, так и процедура остановки только паром показали максимальную прочность пеллет при 500°C (932°F), что указывает на то, что показатели миграции калия и агломерации катализатора являются наиболее высокими при этой температуре.

Результаты показывают, что традиционная процедура остановки только паром может способствовать значительной агломерации катализатора, особенно с использованием последнего поколения катализаторов и длительных периодов работы от 30 до 42 месяцев или дольше. Процедура остановки с высоким молярным отношением пар-этилбензол может привести к присутствию ароматических соединений, таких как стирол, водород и диоксид углерода, в системе реактора для дегидрирования с катализатором во время процедуры остановки. Двуокись углерода может конвертировать КОН в карбонат калия.

Эксперимент 0 показывает, что тепловой эффект обеспечивает более низкую среднюю прочность на раздавливание, чем процедура остановки только паром, но более высокое среднее значение прочности на раздавливание, чем у процедуры остановки с высоким молярным отношением пар-этилбензол. Это согласуется с эффектом усиления агломерации катализатора при использовании пара.

Уменьшенная агломерация катализатора наблюдалась при добавлении водорода (H₂) в пар. Без углубления в теорию, отметим, что наличие водорода может вызвать удаление кокса, восстановление оксида железа, ингибирование КОН или их комбинации, что может уменьшить агломерацию катализатора.

В зависимости от контекста все ссылки здесь на "раскрытие изобретения" могут в некоторых случаях относиться только к определенным конкретным вариантам осуществления. В других случаях это может относиться к предмету, указанному в одном или нескольких, но не обязательно всех, пунктах формулы изобретения. Хотя вышеизложенное описывает варианты осуществления, версии и примеры настоящего изобретения, которые приведены с целью предоставления возможности специалисту в данной области техники использовать и реализовать варианты осуществления настоящего изобретения, когда информация в этом патенте объединена с имеющейся информацией и технологией, варианты осуществления изобретения не ограничиваются только этими конкретными вариантами осуществления, версиями и примерами. Другие и последующие варианты осуществления, варианты и примеры настоящего изобретения могут быть разработаны в пределах его основного объема, а его объем определяется последующими пунктами формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ остановки реактора каталитического дегидрирования этилбензола для получения стирола, включающий

остановку реактора, в котором этилбензол подвергается дегидрированию до стирола в присутствии водяного пара и катализатора, содержащего калий, причем

остановка реактора включает

снижение температуры реактора до температуры в диапазоне от 650 до 360°C;

увеличение молярного отношения водяного пара к этилбензолу входного потока в реактор с образованием продувочного потока, причем молярное отношение пара к этилбензолу составляет от 12:1 до 50:1;

подачу продувочного потока в реактор;

после подачи продувочного потока в реактор дальнейшее снижение температуры реактора и прекращение подачи продувочного потока в реактор и подачу потока продувки инертным газом в реактор.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий продолжение подачи продувочного потока в реактор при дальнейшем снижении температуры реактора.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий прекращение подачи продувочного потока в реактор перед дальнейшим снижением температуры реактора.

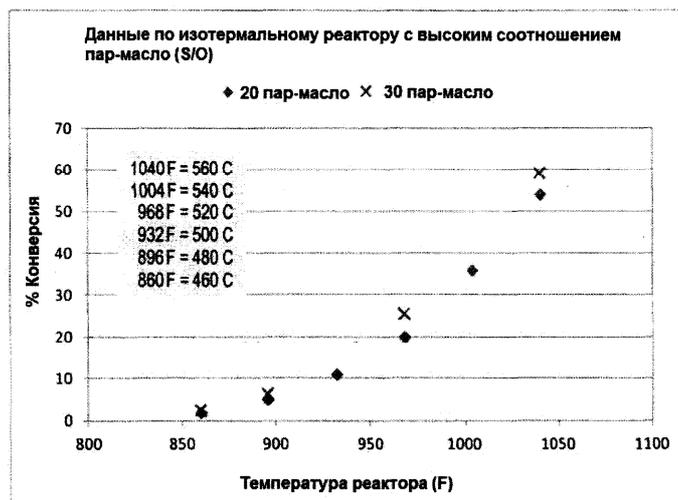
4. Способ по п.1, дополнительно включающий предпочтительно после подачи потока продувки инертным газом в реактор дальнейшее снижение температуры реактора.

5. Способ по п.1, в котором молярное отношение пара к этилбензолу в продувочном потоке непрерывно поддерживается в диапазоне от 12:1 до 50:1, при этом температура реактора находится в диапазоне от 550 до 450°C во время остановки реактора.

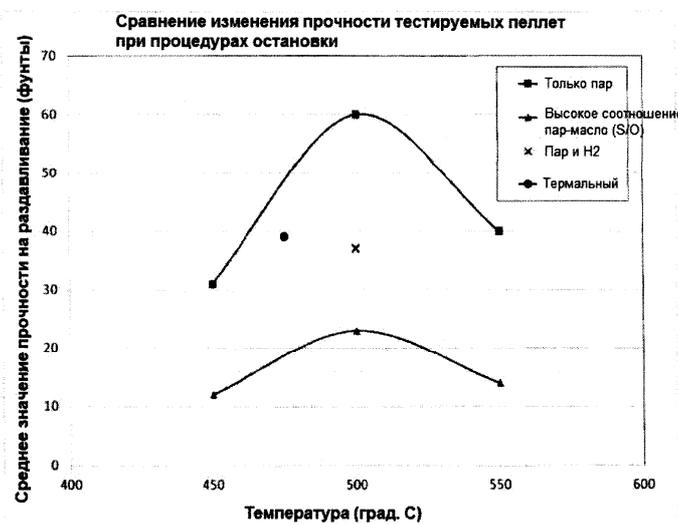
6. Способ по п.1, в котором катализатор содержит промотируемый калием оксид железа.

7. Способ по п.1, в котором молярное отношение пара к этилбензолу в продувочном потоке непрерывно поддерживается в диапазоне от 12:1 до 50:1 с момента времени, когда продувочный поток вводится в реактор, до тех пор, пока продувочный поток не будет заменен на поток продувки инертным газом.

8. Способ по п.1, в котором продувочный поток дополнительно включает H_2 , CO_2 , стирол или их комбинации.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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