

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040569**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.24

(21) Номер заявки
202091416

(22) Дата подачи заявки
2018.12.12

(51) Int. Cl. **C07C 5/333** (2006.01)
C07C 11/09 (2006.01)
C07C 41/06 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)

(54) **ВВЕДЕНИЕ СЕРЫ В ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ СЛОЙ ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СПОСОБА ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ**

(31) **62/607,198**

(32) **2017.12.18**

(33) **US**

(43) **2020.09.14**

(86) **PCT/IB2018/059938**

(87) **WO 2019/123121 2019.06.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СЭЙБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИС
Б.В. (NL)**

(56) **US-A-5336829
CN-B-102910997
WO-A1-9301154**

(72) Изобретатель:
**Шариф Хаджа Алиуддин, Ансари
Мохаммед Бисмилла, Леал Гильермо
(SA)**

(74) Представитель:
**Гизатуллина Е.М., Глухарёва А.О.,
Угрюмов В.М., Строкова О.В.,
Христофоров А.А., Гизатуллин Ш.Ф.,
Костюшенкова М.Ю., Лебедев В.В.,
Парамонова К.В. (RU)**

(57) Раскрыты системы и способы получения изомеризованных алкенов. Системы включают, главным образом, установку изомеризации, установку дегидрирования и установку синтеза метил-трет-бутилового эфира (MTBE). Углеводородный поток вводят в установку изомеризации с получением изоалканов в не содержащем серы углеводородном потоке. Не содержащий серы углеводородный поток нагревают и затем объединяют с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствуют содержащие серу соединения, с получением потока реагентов, входящего в установку дегидрирования. Изоалканы дегидрируют с получением изоалкенов. Полученные изоалкены, содержащие изобутилен, могут быть использованы в качестве исходного материала для установки синтеза MTBE.

B1**040569****040569****B1**

Ссылка на родственные заявки

Согласно параграфу 371 раздела 35 Свода законов США настоящая заявка представляет собой заявку национальной фазы для международной заявки № РСТ/IB 2018/059938, поданной 12 декабря 2018 г., которая испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США № 62/607198, поданной 18 декабря 2017 г. Полное содержание каждого из вышеупомянутых документов определено и безотказно включено в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится, в общем, к дегидрированию алканов. Более конкретно, настоящее изобретение относится к системам и способам дегидрирования алканов с применением углеводородных потоков, которые содержат серу.

Уровень техники настоящего изобретения

Метил-трет-бутиловый эфир (MTBE) представляет собой один из наиболее часто используемых веществ, повышающих октановое число бензина. Как правило, MTBE получают посредством реакции изобутилена с метанолом в жидкой фазе. Изобутилен для этого способа может быть получен посредством дегидрирования изобутана в присутствии катализатора, содержащего благородный металл, такой как хром или платина. Поскольку дегидрирование изобутана представляет собой высокоэндотермическую реакцию, катализатор периодически нагревают до высокой температуры реакции, чтобы обеспечить тепло для реакции дегидрирования изобутана.

При высокой температуре реакции в реакторе могут происходить разнообразные побочные реакции и/или физические процессы конденсации, и в результате этого образуются углеродистые отложения на поверхности катализатора, содержащего благородный металл. Указанные углеродистые отложения, также известные как кокс, блокируют активные центры катализатора и, таким образом, значительно уменьшают активность катализатора. В традиционной установке дегидрирования дезактивированный катализатор периодически регенерируют посредством введения воздуха/топлива в каталитический слой для сжигания кокса на поверхности катализатора. В зависимости от условий реакции процесс образования кокса, как правило, протекает быстро, таким образом, что активность катализатора может падать ниже желательного уровня в течение нескольких минут. Следовательно, частая регенерация катализатора обычно требуется для поддержания устойчивой скорости получения изобутилена. Однако периодическая регенерация катализатора в условиях высокой температуры может значительно сокращать срок эксплуатации катализатора. Замена катализатора, содержащего благородный металл, может значительно увеличивать стоимость получения изобутилена.

Были описаны разнообразные непрерывные способы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов. В качестве примера, в патенте США № 5336829 (Voitiaux) описан непрерывный способ дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов посредством добавления по меньшей мере одного соединения серы предварительно или одновременно с введением загрузки в реактор дегидрирования с применением ряда реакционных зон с подвижным слоем. В качестве другого примера, в статье Sattler et al. (Chemical Reviews, 2014, 114, 10613-10653) представлен обзор каталитического дегидрирования легких алканов на металлах и оксидах металлов в разнообразных конфигурациях реактора.

Хотя для реакции дегидрирования были описаны разнообразные промышленные способы, по-прежнему остается желательным увеличение срока эксплуатации катализатора дегидрирования алканов. В качестве примера, при получении изобутана сушильное устройство BUTAMER™ может производить чистый поток, в котором не содержится сера. Способ высушивания может включать адсорбцию содержащих серу соединений на адсорбентах. Сушильное устройство может быть регенерировано посредством введения в контакт обогащенного серой адсорбента с изобутаном с образованием потока изобутана, и имеющего высокое содержание серы, что может воздействовать на теплообменный материал в конструкции расположенных ниже по потоку установок (например, теплообменников), что приводит к сокращению срока эксплуатации. Эту проблему обычно решают посредством сжигания потока, имеющего высокое содержание серы.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Было сделано открытие, которое обеспечивает решение указанных проблем, которые, как правило, наблюдаются в способах, включающих дегидрирование алкана (например, изобутана) в присутствии катализатора. Решение основано на способе, который позволяет увеличить срок эксплуатации катализатора и коэффициент пребывания в эксплуатации установки дегидрирования посредством введения содержащего серу углеводородного потока в псевдооживленный слой для дегидрирования изобутана. В частности, может быть уменьшена скорость образования кокса на катализаторе в течение процесса дегидрирования, и в результате этого коэффициент пребывания в эксплуатации реактора увеличивается в 5-10 раз, и уменьшаются производственные расходы на получение изобутилена. Следует отметить, что согласно некоторым аспектам настоящего изобретения содержащий серу углеводородный поток, поступающий в реактор дегидрирования, может обходить теплообменник и смешиваться с нагретым не содержащим серы углеводородным потоком для достижения температуры реакции, и в результате этого предотвращается выход из строя теплообменника вследствие высокого содержания серы.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения предложен способ получения изомер-

ризованных алкенов. Способ может включать объединение не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствуют изоалканы, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствует содержащее серу соединение, с образованием входящего потока реагентов. Согласно определенным аспектам температура не содержащего серы углеводородного потока составляет более чем температура содержащего серу углеводородного потока. Способ может дополнительно включать введение в контакт входящего потока реагентов с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для получения первого потока продуктов, содержащего изоалкены.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения может быть предложен способ получения изобутилена. Способ может включать пропускание не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствует изобутан, через теплообменник для увеличения температуры не содержащего серы углеводородного потока. Нагретый не содержащий серы углеводородный поток может быть объединен с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствуют содержащее серу соединение и углеводороды, с получением входящего потока реагентов. Согласно определенным аспектам входящий поток реагентов может содержать изобутан и более чем 5 и вплоть до 500 ч./млн содержащего серу соединения. Согласно определенным аспектам температура нагретого, не содержащего серы углеводородного потока может составлять более чем температура содержащего серу углеводородного потока. Способ может включать введение в контакт поток реагентов с находящимся на носителе катализатором, содержащим металл группы 6 Периодической системы элементов, в достаточных условиях для получения потока продуктов, который содержит изобутилен.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения предложен способ получения метил-трет-бутилового эфира. Способ может включать объединение не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствует изобутилен, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствуют изобутан и содержащее серу соединение, с образованием углеводородного потока реагентов. Содержащее серу соединение в углеводородном потоке реагентов может быть удалено с получением десульфурованного углеводородного потока реагентов. Способ может дополнительно включать введение в контакт десульфурованного углеводородного потока реагентов с метанолом для получения второго потока продуктов, содержащего метил-трет-бутиловый эфир, и потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутилен и изобутан. Способ может дополнительно включать отделение потока непрореагировавших продуктов от потока продуктов. Способ может дополнительно включать введение в контакт содержащего серу потока непрореагировавших продуктов с находящимся на носителе катализатором, содержащим металл группы 6 Периодической системы элементов, в достаточных условиях для превращения изобутана в изобутилен и получения потока продуктов, содержащего изобутилен. В течение этого процесса каталитический металл группы 6 может быть превращен из формы оксида металла в форму сульфида металла.

Далее представлены определения различных терминов и выражений, используемых во всем тексте настоящего описания.

Термины "приблизительно" или "примерно" означают приближение, что является понятным для обычного специалиста в данной области техники. Согласно одному неограничительному варианту осуществления эти термины означают приближение в пределах 10%, предпочтительно в пределах 5%, предпочтительнее в пределах 1%, и наиболее предпочтительно в пределах 0,5%.

Термины "мас.%", "об.%" или "мол.%" означают, соответственно, массовое, объемное или молярное процентное содержание компонента по отношению к полной массе, полному объему или полному числу молей материала, который содержит данный компонент. В качестве неограничительного примера, содержание 10 молей компонента в 100 молях материала представляет собой 10 мол.% компонента.

Термин "практически" и его видоизменения означают нахождение в пределах диапазонов, составляющих 10, 5, 1 или 0,5%.

Термины "ингибирование", или "сокращение", или "предотвращение", или "исключение", или любые видоизменения указанных терминов, которые использованы в формуле изобретения и/или в описании, означают любое измеримое уменьшение или полное подавление для достижения желательного результата.

Термин "эффективный" при использовании в описании и/или формуле изобретения означает достаточность для достижения желательного, ожидаемого или предусмотренного результата.

Термин "коэффициент пребывания в эксплуатации" при использовании в описании и/или формуле изобретения означает долю времени, в течение которого технологическая установка и/или реактор находится в процессе эксплуатации.

Присутствие грамматических форм единственного числа при использовании в сочетании с термином "включающий", "охватывающий", "включающий" или "имеющий" в формуле изобретения или в описании может означать "один", но это также соответствует значению "один или несколько", "по меньшей мере один" и "один или более чем один".

Слова "включающий" (а также любые формы, в том числе такие формы, как "включают" и "включает"), "имеющий" (а также любые формы, в том числе такие формы, как "имеют" и "имеет"), "охватывающий" (а также любые формы, в том числе такие формы, как "охватывает" и "охватывают") или "со-

держаний" (а также любые формы, в том числе такие формы, как "содержит" и "содержат") имеют смысл включения или отсутствия ограничения и не исключают дополнительные элементы или технологические стадии, которые не были перечислены.

Способ согласно настоящему изобретению может "включать" конкретные ингредиенты, компоненты, композиции и т.д., которые представлены во всем тексте настоящего описания, или "состоять в основном" или "состоять" из них. В отношении переходной фразы "состоящий в основном из" согласно одному неограничительному аспекту основные и новые характеристики способа согласно настоящему изобретению представляют собой способности дегидрирования алканов и ингибирования образования кокса.

В контексте настоящего изобретения ниже описаны по меньшей мере двадцать вариантов осуществления. Вариант осуществления 1 представляет собой способ получения изомеризованных алкенов. Этот способ включает стадии объединения не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствуют изоалканы, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствует содержащее серу соединение и углеводороды, с получением входящего потока реагентов, причем температура не содержащего серы углеводородного потока составляет более чем температура содержащего серу углеводородного потока; и введение в контакт входящего потока реагентов с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для получения первого потока продуктов, содержащего изоалкены. Вариант осуществления 2 представляет собой способ согласно варианту осуществления 1, дополнительно включающий стадию пропускания не содержащего серы потока через теплообменник для увеличения температуры не содержащего серы углеводородного потока перед объединением не содержащего серы углеводородного потока с содержащим серу углеводородным потоком. Вариант осуществления 3 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1 и 2, в котором изоалканы включают изобутан и изоалкены первого потока продуктов включают изобутилен. Вариант осуществления 4 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1 и 3, в котором каждый из не содержащего серы углеводородного потока и содержащего серу углеводородного потока содержат н-бутан, 1-бутен, 2-бутен или их сочетания. Вариант осуществления 5 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-4, в котором входящий поток реагентов содержит изобутан и содержащее серу соединение, имеющее концентрация от 5 до 100 ч./млн, предпочтительно от 10 до 80 ч./млн. Вариант осуществления 6 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-5, в котором углеводороды содержащего серу углеводородного потока также содержат изобутилен и/или изобутан. Вариант осуществления 7 представляет собой способ согласно варианту осуществления 6, дополнительно включающий стадию удаления содержащего серу соединения из содержащего серу углеводородного потока и первого потока продуктов с получением десульфурованного углеводородного потока и десульфурованного первого потока продуктов соответственно; введение в контакт, по меньшей мере, некоторой части изобутилена из десульфурованного углеводородного потока и/или, по меньшей мере, некоторой части изобутилена из десульфурованного первого потока продуктов с метанолом с получением второго потока продуктов, содержащего метил-трет-бутиловый эфир, и потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутилен и изобутан; и возвращение, по меньшей мере, некоторой части потока непрореагировавших продуктов в не содержащий серы углеводородный поток и/или входящий поток реагентов. Вариант осуществления 8 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-7, в котором не содержащий серы углеводородный поток нагревают в теплообменнике посредством рабочей текучей среды, содержащей поток продуктов, в котором присутствует изоалкен. Вариант осуществления 9 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-8, в котором содержащий серу углеводородный поток имеет температуру в диапазоне от 30 до 100°C и не содержащий серы поток имеет температуру в диапазоне от 200 до 500°C. Вариант осуществления 10 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-9, в котором во входящем потоке реагентов не содержащий серы поток имеет содержание серы, составляющее менее чем 10 ч./млн, предпочтительно менее чем 5 ч./млн. Вариант осуществления 11 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-10, в котором содержащее серу соединение содержит один или несколько органических сульфидов, один или несколько органических дисульфидов, один или несколько органических полисульфидов или их сочетания. Вариант осуществления 12 представляет собой способ согласно варианту осуществления 11, в котором один или несколько сульфидов характеризует формула $R_1-(S)_n-R_2$, где n составляет 1 или 2 и каждый радикал из R_1 и R_2 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу. Вариант осуществления 13 представляет собой способ согласно варианту осуществления 11, в котором один или несколько дисульфидов характеризует формула $R_3-S-R_4-S-R_5$, где каждый радикал из R_3 и R_5 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу и R_4 представляет собой алкильную группу, связанную с двумя атомами серы. Вариант осуществления 14 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-13, в котором достаточные условия для получения первого потока продуктов включают температуру реакции, находящуюся в диапазоне от 550 до 600°C, предпочтительно составляющую приблизительно 580°C, и давление реакции, составляющее приблизительно 0,1 МПа. Вариант осуществления 15 представляет со-

бой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-14, в котором достаточные условия для получения первого потока продуктов включают часовую объемную скорость жидкости, составляющую от 200 до 300 ч⁻¹, предпочтительно приблизительно 250 ч⁻¹. Вариант осуществления 16 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-15, причем способ осуществляют в непрерывном режиме. Вариант осуществления 17 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-16, в котором катализатор дегидрирования содержит оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия. Вариант осуществления 18 представляет собой способ согласно варианту осуществления 17, в котором катализатор дегидрирования содержится в псевдоожиженном слое. Вариант осуществления 19 представляет собой способ согласно любому из вариантов осуществления 1-18, в котором содержащий серу углеводородный поток получают посредством добавления содержащих серу соединений в поток C₄, выходящий из сушильного устройства.

Вариант осуществления 20 представляет собой способ получения изобутилена. Этот способ включает следующие стадии: (а) объединение не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствует изобутилен, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствуют изобутан и содержащее серу соединение, с получением углеводородного потока реагентов, в котором присутствуют изобутилен и содержащее серу соединение; (b) отделение изобутилена от потока продуктов; (с) введение в контакт изобутилена с метанолом с получением потока продуктов, содержащего метил-трет-бутиловый эфир, и потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутилен и изобутан; и (d) введение в контакт потока непрореагировавших продуктов, полученного на стадии (с), с катализатором, содержащим металл группы 6 Периодической системы элементов, в достаточных условиях для превращения изобутана в изобутилен и получения потока продуктов, содержащего изобутилен.

Другие объекты, признаки и преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из следующих фигур, подробного описания и примеров. Однако следует понимать, что хотя фигуры, подробное описание и примеры представляют конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, они приведены исключительно в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничительных целей. Кроме того, предусмотрено, что изменения и модификации в пределах идеи и объема настоящего изобретения становятся очевидными для специалистов в данной области техники из этого подробного описания. В следующих вариантах осуществления признаки из конкретных вариантов осуществления могут быть объединены с признаками из других варианты осуществления. Например, признаки из одного варианта осуществления могут быть объединены с признаками из любых других вариантов осуществления. В следующих вариантах осуществления дополнительные признаки могут быть введены в конкретные варианты осуществления, которые описаны в настоящем документе.

Краткое описание фигур

Для более полного понимания следует ознакомиться со следующим описанием, рассматривая его в сочетании с сопровождающими фигурами.

На фиг. 1 представлена схематическая диаграмма системы для получения изомеризованных алкенов согласно вариантам осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлена технологическая схема для получения изобутилена согласно вариантам осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлена схематическая диаграмма системы для получения изобутилена, которая интегрирована с установкой синтеза МТВЕ, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлены результаты образования кокса на катализаторе псевдоожиженного каталитического слоя в течение осуществления способа дегидрирования алканов с введением и без введения серы.

На фиг. 5А и 5В представлено образование кокса на катализаторе после осуществления способа дегидрирования алканов с введением (фиг. 5А) и без введения (фиг. 5В) серы в исходный углеводородный поток.

На фиг. 6 представлены степень превращения, селективность и выход для способа дегидрирования алканов без введения и с введением 5, 10, 20, 30 и 80 ч./млн. серы в исходный углеводородный поток.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Доступный в настоящее время способ дегидрирования алканов (например, изобутана) страдает от ряда проблем, таких как низкая производительность, короткий срок эксплуатации катализатора, высокая скорость образования кокса и выход из строя теплообменника, который может быть вызван высоким содержанием серы в протекающем через него потоке. Настоящее изобретение предлагает решение, по меньшей мере, некоторых из указанных проблем. Это решение основано на способе получения изомеризованных алкенов (например, изобутилена). Посредством введения содержащего серу углеводородного потока в реактор дегидрирования алканов может быть уменьшена скорость образования кокса на катализаторе, который может содержать хром. Таким образом, катализатор/реактор дегидрирования может иметь более продолжительное время пребывания в эксплуатации в течение каждого цикла эксплуатации-регенерации, чем способом, в котором отсутствует введение содержащего серу соединения в катализатор дегидрирования (способ без введения серы). В целом, коэффициент пребывания в эксплуатации для реактора дегидрирования может увеличиваться в 10-40 раз, и выход изомеризованных алкенов может уве-

личиваться приблизительно на 4% по сравнению со способом без введения серы. Кроме того, способ исключает пропускание углеводородного потока, имеющего высокое содержание серы, через теплообменник, расположенный выше по потоку относительно реактора дегидрирования, что, таким образом, предотвращает выход из строя теплообменника вследствие высокого содержания серы.

Далее эти и другие неограничительные аспекты настоящего изобретения обсуждаются более подробно в следующих разделах со ссылкой на фиг. 1-3.

На фиг. 1 представлена схематическая диаграмма системы 100 для получения изомеризованных алкенов согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Система 100 может включать установку изомеризации 101, сушильное устройство 102, питающий резервуар 103, питающий резервуар 104, теплообменник 105, реактор дегидрирования 106 и блок хранения изобутилена 108. Установка изомеризации выполнена с возможностью изомеризации одного или нескольких n-алканов с образованием одного или нескольких изоалканов. Согласно определенным аспектам установка изомеризации 101 может включать один или несколько реакторов с неподвижным слоем. Когда используют более чем один реактор с неподвижным слоем, они могут работать последовательно. Неподвижный слой в реакторе с неподвижным слоем может содержать катализатор изомеризации. Неограничительные примеры катализаторов изомеризации представляют собой платина, палладий/ SO_4^{2-} - ZrO_2 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, алюмосиликатный цеолит или их сочетания. Согласно определенным аспектам катализатор изомеризации может быть нанесен на хлорированный оксид алюминия.

Чтобы предотвратить образование хлористоводородной кислоты в установке изомеризации 101, исходный поток 112 для изомеризации не содержит или практически не содержит воды. Таким образом, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения выпуск установки изомеризации 101 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с первым выпуском сушильного устройства 102. Согласно определенным аспектам сушильное устройство 102 может быть выполнено с возможностью приема исходного потока 111 в сушильное устройство и выпуска из него отделенной воды. Исходный поток 111 в сушильное устройство может содержать один или несколько углеводородов. Согласно другим более конкретным вариантам осуществления один или несколько углеводородов, содержащихся в исходном потоке 111 в сушильное устройство, могут включать углеводороды C_4 . Исходный поток 111 в сушильное устройство может вытекать из питающего резервуара 103 в сушильное устройство 102. Неограничительный пример установки изомеризации 101 представляет собой установка изомеризации BUTAMERTM от компании UOP LLC (США). Исходный поток 111 в сушильное устройство может содержать n-бутан, и сушильное устройство 102 может представлять собой сушильное устройство BUTAMERTM. Установка изомеризации BUTAMERTM обычно включает два реактора с неподвижным слоем, работающие последовательно.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения установка изомеризации 101 может быть выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, некоторой части высушенного углеводорода, который присутствует в не содержащем серы потоке 112 из первого выпуска сушильного устройства 102. Согласно некоторым вариантам осуществления выпуск установки изомеризации 101 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с питающим резервуаром 104 для дегидрирования, выполненным с возможностью приема потока 114, содержащего изоалканы, из установки изомеризации 101. Питающий резервуар 104 для дегидрирования может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с теплообменником 105, который выполнен с возможностью нагревания не содержащего серы углеводородного потока 115, вытекающего из питающего резервуара 104 для дегидрирования. Выпуск теплообменника 105 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с впуском установки дегидрирования 106. Нагретый не содержащий серы углеводородный поток 115' может выходить из теплообменника 105 и поступать в установку дегидрирования 106.

Сушильное устройство 102 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с накопительным резервуаром 107, который выполнен с возможностью приема, по меньшей мере, некоторой части высушенного углеводорода из исходного потока 111 в сушильное устройство. Согласно некоторым аспектам одно или несколько содержащих серу соединений в потоке 110 можно вводить в углеводороды, вытекающие из второго выпуска сушильного устройства 102 в накопительный резервуар 105 с получением обогащенного серой потока 113. Согласно некоторым вариантам осуществления сушильное устройство 102 не является обязательным. В качестве примера, разделительное устройство может быть использовано для разделения потока 111 на не содержащий серы поток 112 и содержащий серу поток 111, когда одно или несколько содержащих серу соединений в потоке 110 могут быть введены в поток 111, вытекающий из разделительного устройства. Согласно определенным аспектам содержащие серу соединения могут включать один или несколько органических сульфидов, один или несколько органических дисульфидов, один или несколько органических полисульфидов или их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления органические сульфиды могут иметь формулу $\text{R}_1\text{-(S)}_n\text{-R}_2$, где n составляет 1 или 2 и каждый радикал из R_1 и R_2 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу. Органические дисульфиды могут иметь формулу $\text{R}_3\text{-S-R}_4\text{-S-R}_5$, где каждый радикал из R_3 и R_5 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу и R_4 представляет со-

бой алкильную группу, связанную с двумя атомами серы. Первый содержащий серу углеводородный поток 116 из накопительного резервуара 107 может быть выполнен с возможностью объединения с нагретым не содержащим серы углеводородным потоком 115' с образованием входящего потока реагентов 117.

Установка дегидрирования 106 может быть выполнена с возможностью дегидрирования по меньшей мере некоторой части изоалканов, содержащихся во входящем потоке реагентов 117, с образованием изоалкенов. Согласно определенным аспектам установка дегидрирования 106 может включать один или несколько реакторов с псевдоожиженным слоем и регенератор катализатора. Катализатор из одного или нескольких реакторов с псевдоожиженным слоем можно непрерывно транспортировать в регенератор катализатора, выполненный с возможностью регенерации катализатора посредством выжигания кокса, образованного на катализаторе, и регенерации тепла, требуемого для дегидрирования алканов. Регенерированный катализатор можно непрерывно транспортировать обратно в один или несколько реакторов с псевдоожиженным слоем. В одном или нескольких реакторах с псевдоожиженным слоем может присутствовать находящийся на носителе катализатор, который содержит каталитический переходный металл групп 3-12 Периодической системы элементов. Неограничительные примеры переходных металлов представляют собой хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W), рутений (Ru), палладий (Pd), платина (Pt) и т.д. Согласно определенным аспектам неограничительные примеры находящегося на носителе катализатора могут представлять собой нанесенный на оксид алюминия хромовый катализатор и нанесенный на оксид алюминия платиновый катализатор. Согласно конкретному варианту осуществления установка дегидрирования 106 представляет собой реактор с псевдоожиженным слоем.

Согласно определенным аспектам изоалканы во входящем потоке реагентов 117 могут включать изобутан. Установка дегидрирования 106 выполнена с возможностью дегидрирования, по меньшей мере, некоторой части изобутана с получением изобутилена в первом потоке продуктов 118. Согласно некоторым более конкретным вариантам осуществления теплообменник 105 может представлять собой теплообменник с передачей тепла от одного газа к другому. Теплообменник 105 может быть выполнен с возможностью применения первого потока продуктов 118 в качестве рабочей текучей среды для нагревания не содержащего серы углеводородного потока 115 с получением нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115' и охлаждения первого потока продуктов 118 с получением охлажденного первого потока продуктов 118'. Выпуск рабочей текучей среды теплообменника 105 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с накопительным резервуаром изобутилена 108, который выполнен с возможностью приема охлажденного первого потока продуктов 118' из теплообменника 105.

На фиг. 2 представлен способ 200 получения изомеризованных алкенов. Способ 200 может быть осуществлен посредством системы 100 для получения изомеризованных алкенов, которая представлена на фиг. 1. Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения способ 200 может включать вытекание, по меньшей мере, некоторой части углеводородов из углеводородного потока 111 с получением не содержащего серы потока 112, что представляет блок 201. Согласно определенным аспектам углеводородный поток 111 может представлять собой поток C_4 , который содержит, главным образом, углеводороды C_4 . Неограничительные примеры углеводородов C_4 могут представлять собой н-бутан, изобутан, изобутилен, 1-бутен, 2-бутен, бутadiен и их сочетания. Способ 200 может дополнительно включать введение содержащих серу соединений в по меньшей мере некоторую часть углеводородов из углеводородного потока 111 получением обогащенного серой потока 113, что представляет блок 202. Согласно определенным аспектам обогащенный серой поток 113 может содержать от 100 до 5000 ч./млн содержащих серу соединений, или их содержание может превышать, составлять или находиться между любыми двумя из следующих значений (ч./млн): 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500 и 5000. Как описано выше, содержащие серу соединения могут включать один или несколько органических сульфидов, один или несколько органических дисульфидов, один или несколько органических полисульфидов или их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления органические сульфиды имеют формулу $R_1-(S)_n-R_2$, где n составляет 1 или 2, и каждый радикал из R_1 и R_2 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу. Органические дисульфиды могут иметь формулу $R_3-S-R_4-S-R_5$, где каждый радикал из R_3 и R_5 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу и R_4 представляет собой алкильную группу, связанную с двумя атомами серы.

Согласно некоторым более конкретным вариантам осуществления углеводородный поток 111 может втекать в сушильное устройство 102. По меньшей мере, некоторая часть высушенных углеводородов из сушильного устройства 102 может образовывать не содержащий серы поток 102. Содержащие серу соединения могут быть введены, по меньшей мере, в некоторую часть высушенных углеводородов из сушильного устройства 102 с получением обогащенного серой потока 113, который может поступать в накопительный резервуар 107. Согласно определенным аспектам углеводородный поток 111 может содержать, главным образом, н-бутан. Углеводородный поток 111 может дополнительно содержать изобутан и/или изобутилен.

Как показывает блок 203, способ 200 может дополнительно включать изомеризацию, по меньшей

мере, некоторой части н-алканов из не содержащего серы потока 112 в установке изомеризации 101 с получением потока 114, содержащего изоалканы. Согласно некоторым более конкретным вариантам осуществления н-бутан из не содержащего серы потока 112 в установке изомеризации 101 изомеризуют в установке изомеризации 101 с получением изобутана, содержащегося в потоке 114. Поток 114 может втекать в питающий резервуар 104 для дегидрирования.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения не содержащий серы углеводородный поток 115, который содержит изоалканы, поступает в теплообменник 105 из питающего резервуара 104 для дегидрирования. Не содержащий серы углеводородный поток 115 можно нагревать с получением нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115'. Согласно определенным аспектам нагретый не содержащий серы углеводородный поток 115' может находиться при температуре, составляющей от 200 до 500°C, включая все диапазоны и значения между данными предельными значениями, в том числе от 200 до 220°C, от 220 до 240°C, от 240 до 260°C, от 260 до 280°C, от 280 до 300°C, от 300 до 320°C, от 320 до 340°C, от 340 до 360°C, от 360 до 380°C, от 380 до 400°C, от 400 до 420°C, от 420 до 440°C, от 440 до 460°C, от 460 до 480°C и от 480 до 500°C. Как показывает блок 204, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения способ 200 может дополнительно включать объединение нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115', в котором присутствуют изоалканы, с содержащим серу углеводородным потоком 116 из накопительного резервуара 107 с получением входящего потока реагентов 117. В содержащем серу углеводородном потоке 116 присутствуют одно или несколько содержащих серу соединений, которые описаны выше. Температура содержащего серу углеводородного потока 116 может быть ниже, чем температура нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115'. Согласно некоторым вариантам осуществления содержащий серу углеводородный поток 116 может находиться при температуре, составляющей от 30 до 100°C, включая все диапазоны и значения между данными предельными значениями, в том числе диапазоны от 30 до 35°C, от 35 до 40, от 40 до 45°C, от 45 до 50°C, от 50 до 55°C, от 55 до 60°C, от 60 до 65°C, от 65 до 70°C, от 70 до 75°C, от 75 до 80°C, от 80 до 85°C, от 85 до 90°C, от 90 до 95°C и от 95 до 100°C. В целом, содержащие серу соединения вводят ниже по потоку относительно теплообменника 105 (например, теплообменника для передачи тепла от одного газа к другому). Таким образом, можно эффективней регулировать содержание серы в теплообменнике для передачи тепла от одного газа к другому и в результате этого предотвращать выход из строя теплообменника вследствие высокого содержания серы во входящем потоке реагентов 117.

Согласно определенным аспектам объемное соотношение нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115' и содержащего серу углеводородного потока 116 при объединении в блоке 204 может находиться в диапазоне от 5 до 10 или превышать, составлять или находиться между любыми двумя значениями из 5, 6, 7, 8, 9 и 10. Во входящем потоке реагентов 117, который содержит изобутан, могут дополнительно присутствовать содержащие серу соединения в концентрации, составляющей от 5 до 100 ч./млн, предпочтительно от 10 до 80 ч./млн, включая все диапазоны и значения между данными предельными значениями, в том числе от 5 до 10 ч./млн, от 10 до 15 ч./млн, от 15 до 20 ч./млн, от 20 до 25 ч./млн, от 25 до 30 ч./млн, от 30 до 35 ч./млн, от 35 до 40 ч./млн, от 40 до 45 ч./млн, от 45 до 50 ч./млн, от 50 до 55 ч./млн, от 55 до 60 ч./млн, от 60 до 65 ч./млн, от 65 до 70 ч./млн, от 70 до 75 ч./млн, от 75 до 80 ч./млн, от 80 до 85 ч./млн, от 85 до 90 ч./млн, от 90 до 95 ч./млн и от 95 до 100 ч./млн.

Поток реагентов 117 может поступать в установку дегидрирования 106. Как показывает блок 205, способ 200 может дополнительно включать введение в контакт входящего потока реагентов 117 с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для получения первого потока продуктов, содержащего изоалкены. Согласно некоторым вариантам осуществления катализатор дегидрирования может содержать находящийся на носителе катализатор, содержащей переходный металл (например, металл группы 6 и/или группы 10 Периодической системы элементов). Неограничительные примеры катализатора дегидрирования представляют собой нанесенный на оксид алюминия хромовый катализатор и нанесенный на оксид алюминия катализатор на основе платины и олова. Согласно некоторым вариантам осуществления условия дегидрирования могут включать температуру реакции, составляющую от 550 до 600°C, включая все диапазоны и значения между данными предельными значениями, в том числе от 550 до 555°C, от 555 до 560°C, от 560 до 565°C, от 565 до 570°C, от 570 до 575°C, от 575 до 580°C, от 580 до 585°C, от 585 до 590°C, от 590 до 595°C и от 595 до 600°C. Условия дегидрирования могут дополнительно включать давление реакции, составляющее приблизительно 0,1 МПа. Часовая объемная скорость жидкости входящего потока реагентов может находиться в диапазоне от 200 до 300 ч⁻¹, включая все диапазоны и значения между данными предельными значениями, в том числе диапазоны от 200 до 210 ч⁻¹, от 210 до 220 ч⁻¹, от 220 до 230 ч⁻¹, от 230 до 240 ч⁻¹, от 240 до 250 ч⁻¹, от 250 до 260 ч⁻¹, от 260 до 270 ч⁻¹, от 270 до 280 ч⁻¹, от 280 до 290 ч⁻¹ и от 290 до 300 ч⁻¹.

Содержащие серу соединения из входящего потока реагентов 117 могут обладать способностью сопротивления образованию кокса (углеродистых отложений) на катализаторе дегидрирования, и в результате этого коэффициент пребывания в эксплуатации установки дегидрирования 106 увеличивается приблизительно на 1-10% или на любую величину, находящуюся между этими предельными значениями, по сравнению со способом, в котором отсутствует введение содержащих серу соединений в установку де-

гидрирования 106. Кроме того, выход изобутилена из изобутана с применением способа 200 может составлять приблизительно на 4% выше, чем выход в способе дегидрирования изобутана, в котором отсутствует введение содержащих серу соединений в установку дегидрирования.

Изоалкены, полученные в блоке 205, могут содержать изобутилен. Согласно определенным аспектам первый поток продуктов 118 может протекать через теплообменник 105 в качестве рабочей текучей среды, чтобы нагревать не содержащий серы углеводородный поток 115 с образованием нагретого не содержащего серы углеводородного потока 115' и охлаждать первый поток продуктов 118 с образованием охлажденного первого потока продуктов 118'. Охлажденный первый поток продуктов 118' может протекать в накопительный резервуар изобутилена 108.

Согласно некоторым более конкретным вариантам осуществления обогащенный серой поток 113 может содержать изобутилен и/или изобутан. По меньшей мере, некоторая часть обогащенного серой потока 113 может образовывать второй содержащий серу углеводородный поток 124. Согласно определенным аспектам выпуск накопительного резервуара 107 может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с накопительным резервуаром изобутилена 108, который далее выполнен с возможностью приема, по меньшей мере, некоторой части содержащих серу соединений и углеводородов, содержащихся во втором содержащем серу углеводородном потоке 124 из накопительного резервуара 107.

Хотя варианты осуществления настоящего изобретения были описаны со ссылкой на блоки фиг. 2, следует понимать, что осуществление настоящего изобретения не ограничено конкретными блоками и/или конкретной последовательностью блоков, проиллюстрированных на фиг. 2. Соответственно согласно вариантам осуществления настоящего изобретения может быть предложена функциональность, которая описана в настоящем документе, с применением разнообразных блоков в последовательности, которая отличается от последовательности на фиг. 2.

Как представлено на фиг. 3, система 100' получения изобутилена является практически такой же, как система 100. Согласно определенным аспектам система 100' может включать установку синтеза МТБЕ 109. По меньшей мере, некоторая часть потока изобутилена 119, содержащего, главным образом, изобутилен и/или изобутан, может протекать в установку синтеза МТБЕ 109 из накопительного резервуара изобутилена 108. Согласно конкретному варианту осуществления установка десульфуризации может быть установлена ниже по потоку относительно накопительного резервуара изобутилена 108 и может быть выполнена с возможностью удаления содержащих серу соединений, которые присутствуют в потоке изобутилена 119. В качестве альтернативы, согласно более конкретным вариантам осуществления содержащие серу соединения могут быть удалены отдельно из охлажденного первого потока продуктов 118' и из содержащего серу углеводородного потока 124 с получением десульфурованного первого потока продуктов и десульфурованного углеводородного потока соответственно. Десульфурованный первый поток продуктов и десульфурованный углеводородный поток могут быть объединены с образованием потока изобутилена 119.

Поток изобутилена 119 из установки десульфуризации может быть объединен с потоком метанола 120 с образованием потока 121 исходных реагентов для синтеза МТБЕ таким образом, что в потоке 121 исходных реагентов для синтеза МТБЕ, протекающий в установку синтеза МТБЕ 109, отсутствуют или практически отсутствуют содержащие серу соединения, или содержащие серу соединения присутствуют в концентрации, составляющей менее чем 10 ч.млн. Установка синтеза МТБЕ может включать реактор синтеза МТБЕ и сепаратор продуктов. Реактор синтеза МТБЕ может быть выполнен с возможностью осуществления реакции изобутилена и метанола в присутствии катализатора с образованием МТБЕ во втором потоке продуктов. Сепаратор продуктов может быть выполнен с возможностью разделения второго потока продуктов на поток МТБЕ 122, который содержит, главным образом, МТБЕ, и поток непрореагировавших продуктов 123, который содержит непрореагировавший изобутан и/или непрореагировавший изобутилен. Согласно некоторым вариантам осуществления выпуск сепаратора продуктов может находиться в соединении с возможностью переноса текучей среды с резервуаром дегидрирования 104, который далее выполнен с возможностью приема потока непрореагировавших продуктов 123 из сепаратора продуктов установки синтеза МТБЕ 109. В качестве альтернативы или в качестве дополнения резервуара дегидрирования 104, выпуск сепаратора продуктов установки синтеза МТБЕ 109 может находиться в непосредственном соединении с возможностью переноса текучей среды с впуском установки дегидрирования 106, которая далее выполнена с возможностью приема и осуществления реакции, по меньшей мере, некоторой части непрореагировавшего изобутана в потоке непрореагировавших продуктов 123 с получением изобутилена.

Поскольку содержащие серу соединения могут быть практически полностью удалены из потока изобутилена 119, в потоке непрореагировавших продуктов 123 могут отсутствовать или практически отсутствовать содержащие серу соединения. Возвращение непрореагировавшего продукта 123 не означает введения содержащих серу соединений в не содержащий серы углеводородный поток 115. Таким образом, для входящего потока реагентов 117, который поступает в установку дегидрирования 106, содержащие серу соединения поступают ниже по потоку относительно теплообменника 105 (теплообменник передает тепло от одного газа к другому). Таким образом, содержание серы в теплообменнике для пе-

редачи тепла от одного газа к другому можно эффективно регулировать, и в результате этого предотвращается выход из строя теплообменника вследствие высокого содержания серы во входящем потоке реагентов 117.

Согласно некоторым другим вариантам осуществления не удаляют содержащие серу соединения, которые присутствуют в охлажденном первом потоке продуктов 118' и/или в содержащем серу углеводородном потоке 124. В качестве примера, углеводородный поток 124 может быть использован, когда содержание серы составляет менее чем 5 ч./млн. Таким образом, в потоке изобутилена 119 могут присутствовать содержащие серу соединения. Изобутилен из потока изобутилена 119 может реагировать с метанолом в установке синтеза МТВЕ 109 с образованием второго потока продуктов, содержащего МТВЕ, непрореагировавший изобутилен и изобутан. Второй поток продуктов может быть разделен на поток МТВЕ 122, содержащий, главным образом, МТВЕ, и поток непрореагировавших продуктов 123, содержащий изобутан и/или изобутилен. Согласно определенным аспектам в потоке непрореагировавших продуктов 123 могут присутствовать содержащие серу соединения. Поток непрореагировавших продуктов 123, в котором присутствуют содержащие серу соединения, может втекать во входящий поток реагентов 117, который может после этого втекать в установку дегидрирования 106. В качестве альтернативы или в качестве дополнения втекания во входящий поток реагентов 117, поток непрореагировавших продуктов 123 может втекать в питающий резервуар 104 для дегидрирования, и в результате этого происходит добавление соединений серы в не содержащий серы углеводородный поток 115, вытекающий из питающего резервуара 104 для дегидрирования. Без намерения ограничения теорией, считают, что при увеличении температуры дегидрирования соединения серы разлагаются и образуют H_2S . Водород и сероводород реагируют с катализатором, содержащим металл, и превращают оксид этого металла в соответствующий сульфид (например, $MO + H_2S \Rightarrow MS + H_2O$). В течение стадии регенерации катализатора сульфид металла подвергают обратному окислению с образованием оксида металла. Образующийся оксид серы затем может быть отделен с применением скрубберной системы (не представленную на фигурах), где его удаляют из системы.

В системах и способе, которые описаны в настоящем документе, также может присутствовать разнообразное оборудование, которое не представлено на фигурах и которое является известным специалисту в области химической технологии. Например, могут присутствовать не представленные на фигурах некоторые регуляторы, трубопроводы, компьютеры, клапаны, насосы, нагреватели, термодары, индикаторы давления, смесители, теплообменники и другие устройства.

В качестве части раскрытия настоящего изобретения ниже представлены конкретные примеры. Эти примеры представлены исключительно для иллюстративных целей и не предназначены для ограничения настоящего изобретения. Обычные специалисты в данной области техники смогут легко определить параметры, которые могут быть изменены или модифицированы с получением практически таких же результатов.

Примеры

Пример 1. Воздействия содержащих серу соединений на образование кокса на катализаторе дегидрирования

Были проведены эксперименты для исследования воздействий содержащих серу соединений на образование кокса при дегидрировании алканов в слое катализатора дегидрирования алканов. В этих экспериментах углеводородный поток, содержащий изобутан, вводили в реактор дегидрирования, содержащий псевдооживленный каталитический слой, в котором присутствовал нанесенный на оксид алюминия хромовый катализатор. Реакцию дегидрирования изобутана осуществляли в условиях температуры реакции $580^{\circ}C$, атмосферного давления реакции и часовой объемной скорости жидкости 250 ч^{-1} .

В экспериментах использовали как не содержащий серы углеводородный поток, так и содержащий серу углеводородный поток. Не содержащий серы углеводородный поток содержал приблизительно 99,9 мол.% изобутана. Содержащий серу углеводородный поток имел практически такой же состав, как не содержащий серы углеводородный поток, а также содержал от 5 до 10 ч./млн. добавленной серы. В табл. 1 представлены используемые материалы и технологические условия.

Таблица 1

Исходный материал	Изобутан 99,9% (от 5 до 80 ч./млн. серы в форме H_2S)
Катализатор дегидрирования	Оксид хрома на оксиде алюминия
Тип реактора	Изотермический реактор с псевдооживленным слоем
Объемная скорость	250 ч^{-1}
Давление	Атмосферное
Температура дегидрирования	$590^{\circ}C$
Время пребывания в эксплуатации	5 минут
Температура регенерации	$650^{\circ}C$
Температура восстановления	$650^{\circ}C$

Образование кокса в катализаторе определяли через 5 и 10 мин (время пребывания в эксплуатации) осуществления способа дегидрирования. Результаты применения не содержащего серы углеводородного потока и содержащего серу углеводородного потока были сопоставлены и представлены на фиг. 4. На фиг. 4 показано, что когда время пребывания в эксплуатации составляло 5 мин, образование кокса составляло приблизительно 0,04% в случае присутствия содержащих серу соединений в углеводородном потоке по сравнению с 1,3% в случае отсутствия содержащих серу соединений. Аналогичным образом, когда время пребывания в эксплуатации составляло 10 минут, образование кокса составляло приблизительно 0,2% в случае присутствия содержащих серу соединений в углеводородном потоке по сравнению с 2,4% в случае отсутствия содержащих серу соединений. Таким образом, эти результаты подтверждают, что присутствие серы уменьшает образование кокса.

Кокс анализировали, используя анализатор углерода и серы и осуществляя способ сжигания, а также и термогравиметрический анализ (ТГА) с применением детектора для анализа углерода. Количество кокса сопоставляли с активностью катализатора, который, в свою очередь, подвергался дезактивации, которую вызывают (i) сокращение числа активных центров; (ii) снижение качества активных центров и (iii) уменьшение доступности порового пространства.

Дегидрирование изобутана также осуществляли в условиях температуры реакции 590°C, атмосферного давления реакции и часовой объемной скорости жидкости 250 ч⁻¹. Как не содержащий серы углеводородный поток, так и содержащий серу углеводородный поток были использованы в качестве исходных потоков в способе дегидрирования. Не содержащий серы углеводородный поток содержал приблизительно 99,9 мол.% изобутана. Содержащий серу углеводородный поток имел практически такой же состав, как не содержащий серы углеводородный поток, а также содержал от 5 до 80 ч./млн добавленной серы в форме H₂S. После 10 циклов дегидрирования с пребыванием в эксплуатации в течение 5 мин были отобраны образцы катализаторов из псевдоожиженных каталитических слоев, используемых для исходных потоков в обоих случаях. Сравнивали внешний вид катализаторов, используемых для дегидрирования исходных потоков двух типов (не содержащих серы и содержащих серу углеводородных потоков). Как представлено на фиг. 5A и 5B, катализатор, используемый для дегидрирования не содержащих серы углеводородов, выглядел более темным по цвету и в большей степени агломерированным, чем катализатор, используемый для дегидрирования содержащих серу углеводородов, что показывало большее образование кокса для катализатора, используемого для дегидрирования не содержащих серы углеводородов. Таким образом, на основании результатов на фиг. 5A и 5B было определено, что сера может предотвращать и/или уменьшать образование кокса на катализаторе дегидрирования. На фиг. 6 представлены эксплуатационные характеристики активности катализатора. На основании данных, представленных на фиг. 6, было определено, что когда содержание серы увеличивалось до более чем 10 ч./млн, селективность, степень превращения и выход увеличивались по сравнению с потоками, не содержащими серы.

Хотя были подробно описаны варианты осуществления настоящей заявки и их преимущества, следует понимать, что в настоящем документе могут быть осуществлены разнообразные исправления, замены и изменения без отклонения от идеи и выхода за пределы объема вариантов осуществления, которые определены прилагаемой формулой изобретения. Кроме того, не предусмотрено ограничение объема настоящей заявки конкретными вариантами осуществления способа, устройства, производства, состава вещества, средств, процессов и стадий, которые представлены в описании изобретения. Из приведенного выше раскрытия обычный специалист в данной области техники сможет легко понять, что могут быть использованы способы, устройства, производства, составы вещества, средства, процессы или стадии, которые существуют в настоящее время или будут разработаны в дальнейшем и которые осуществляют практически такие же функции или обеспечивают достижение практически таких же результатов, как соответствующие варианты осуществления, которые описаны в настоящем документе. Соответственно, предусмотрено, что прилагаемая формула изобретения в своем объеме охватывает такие способы, устройства, производства, составы вещества, средства, процессы или стадии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ дегидрирования алканов, причем способ включает объединение не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствуют алканы, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствует содержащее серу соединение и углеводороды, с образованием входящего потока реагентов, причем температура не содержащего серы углеводородного потока выше, чем температура содержащего серу углеводородного потока; и введение в контакт входящего потока реагентов с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для получения первого потока продуктов, содержащего алкены.
2. Способ по п.1, дополнительно включающий пропускание не содержащего серы потока через теплообменник для увеличения температуры не содержащего серы углеводородного потока перед объединением не содержащего серы углеводородного потока с содержащим серу углеводородным потоком.
3. Способ по п.1, в котором алканы включают изобутан и изоалкены первого потока продуктов включают изобутилен.

4. Способ по п.1, в котором каждый из не содержащего серы углеводородного потока и содержащего серу углеводородного потока содержит н-бутан, 1-бутен, 2-бутен или их сочетания.

5. Способ по п.1, в котором входящий поток реагентов содержит изобутан и содержащее серу соединение, имеющее концентрацию от 5 до 100 ч./млн, предпочтительно от 10 до 80 ч./млн.

6. Способ по п.1, в котором углеводороды содержащего серу углеводородного потока дополнительно включают изобутилен и/или изобутан.

7. Способ по п.6, дополнительно включающий удаление содержащих серу соединений из содержащего серу углеводородного потока и первого потока продуктов с образованием десульфурованного углеводородного потока и десульфурованного первого потока продуктов соответственно;

введение в контакт, по меньшей мере, некоторой части изобутана из десульфурованного углеводородного потока и/или, по меньшей мере, некоторой части изобутилена из десульфурованного первого потока продуктов с метанолом с получением второго потока продуктов, содержащего метил-трет-бутиловый эфир, и потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутилен и изобутан; и

возвращение, по меньшей мере, некоторой части потока непрореагировавших продуктов в не содержащий серы углеводородный поток и/или во входящий поток реагентов.

8. Способ по п.1, в котором не содержащий серы углеводородный поток нагревают в теплообменнике посредством рабочей текучей среды, содержащей поток продуктов, в котором присутствует изоалкен.

9. Способ по п.1, в котором содержащий серу углеводородный поток имеет температуру в диапазоне от 30 до 100°C и не содержащий серы поток имеет температуру в диапазоне от 200 до 500°C.

10. Способ по п.1, в котором во входящем потоке реагентов не содержащий серы поток имеет содержание серы, составляющее менее чем 10 ч./млн, предпочтительно менее чем 5 ч./млн.

11. Способ по п.1, в котором содержащие серу соединения включают один или несколько органических сульфидов, один или несколько органических дисульфидов, один или несколько органических полисульфидов или их сочетания.

12. Способ по п.11, в котором один или несколько сульфидов характеризует формула $R_1-(S)_n-R_2$, где n составляет 1 или 2 и каждый радикал из R_1 и R_2 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу.

13. Способ по п.11, в котором один или несколько дисульфидов характеризует формула $R_3-S-R_4-S-R_5$, где каждый радикал из R_3 и R_5 индивидуально представляет собой атом водорода или алкильную группу и R_4 представляет собой алкильную группу, связанную с двумя атомами серы.

14. Способ по п.1, в котором достаточные условия для получения первого потока продуктов включают температуру реакции, находящуюся в диапазоне от 550 до 600°C, и давление реакции, составляющее приблизительно 0,1 МПа.

15. Способ по п.1, в котором достаточные условия для получения первого потока продуктов включают часовую объемную скорость жидкости, составляющую от 200 до 300 ч⁻¹.

16. Способ по п.1, причем способ осуществляют в непрерывном режиме.

17. Способ по п.1, в котором катализатор дегидрирования содержит оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия.

18. Способ по п.17, в котором катализатор дегидрирования содержится в псевдоожиженном слое.

19. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором содержащий серу углеводородный поток получают посредством добавления содержащих серу соединений в поток C_4 .

20. Способ получения изобутилена, причем способ включает:

(а) объединение не содержащего серы углеводородного потока, в котором присутствует изобутан, с содержащим серу углеводородным потоком, в котором присутствует изобутан, с получением исходного потока реагентов, причем температура не содержащего серы углеводородного потока выше, чем температура содержащего серу углеводородного потока;

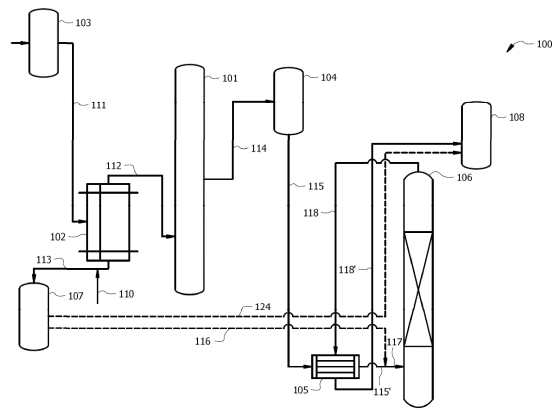
(b) введение в контакт исходного потока реагентов с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для получения потока продуктов, содержащего изобутилен;

(с) введение в контакт потока продуктов, содержащего изобутилен от стадии (а) с метанолом для получения потока продуктов, содержащего метил-трет-бутиловый эфир, и потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутан; и

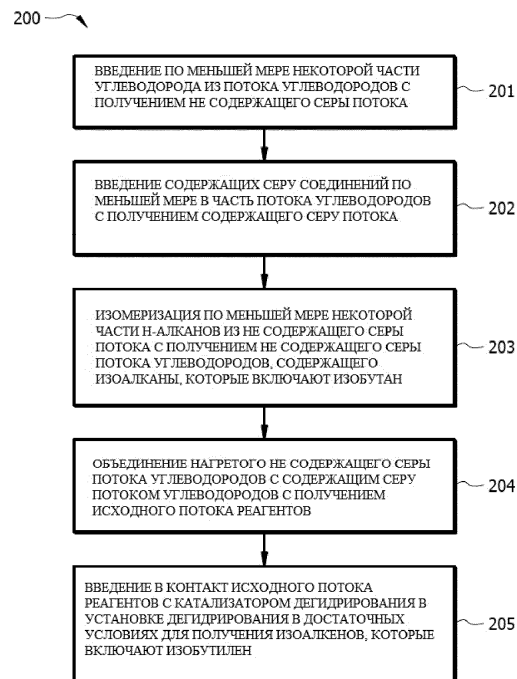
(d) введение в контакт потока непрореагировавших продуктов, содержащего изобутан, с катализатором дегидрирования в достаточных условиях для превращения изобутана в изобутилен и получения потока продуктов, содержащего изобутилен.

21. Способ по п.20, который дополнительно содержит после стадии (b) стадию (b1) отделение изобутилена от потока продуктов, полученного на стадии (а).

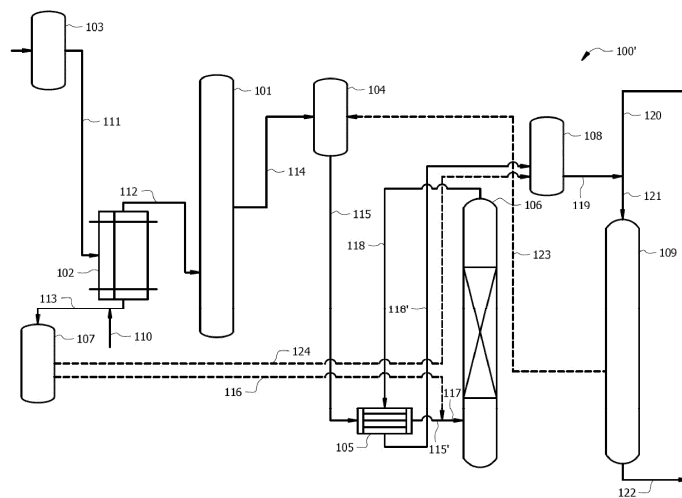
22. Способ по п.21, в котором на стадии (с) вводят в контакт с метанолом поток продуктов, содержащих изобутилен со стадии (а) и изобутилен со стадии (b1).



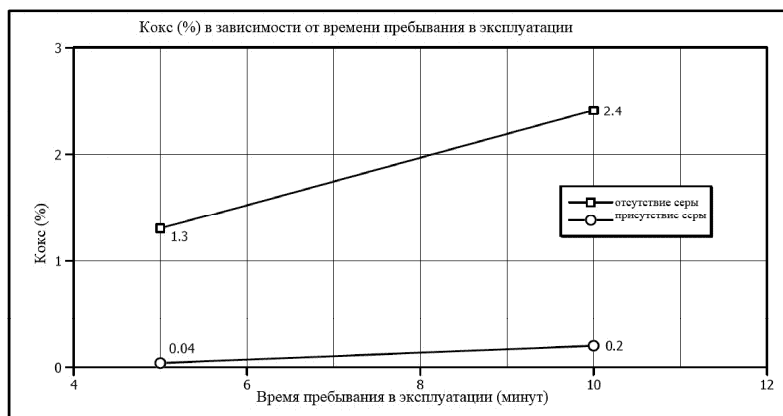
Фиг. 1



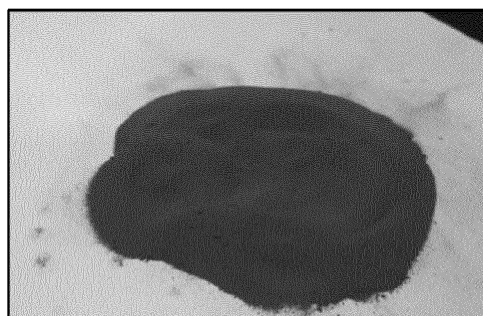
Фиг. 2



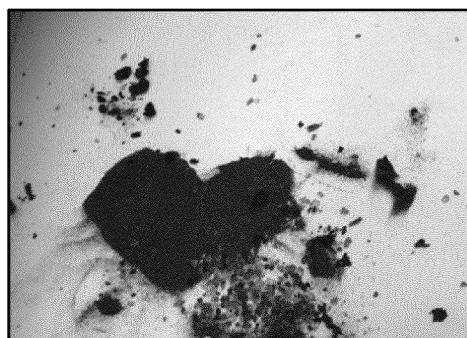
Фиг. 3



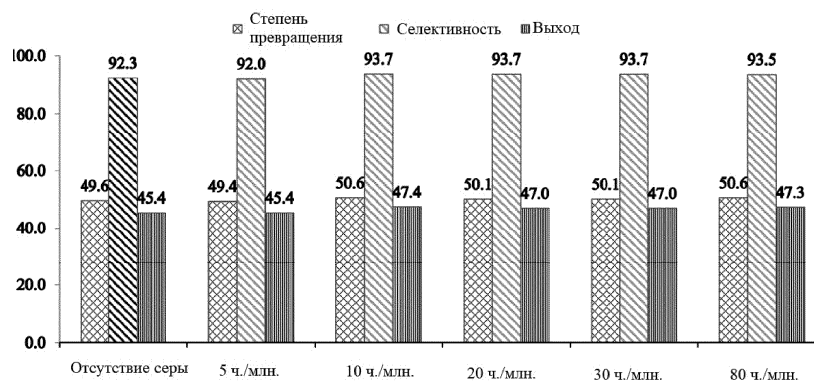
Фиг. 4



Фиг. 5А



Фиг. 5В



Фиг. 6

