(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202291529 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.08.30

(22) Дата подачи заявки
2020.11.20

(51) Int. Cl. ***B01J 8/04*** (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C07C 2/06 (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)

(54) АККУМУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

(31) **62/937,983**
(32) **2019.11.20**
(33) **US**
(86) **PCT/US2020/061646**
(87) **WO 2021/102351 2021.05.27**

(71) Заявитель:
ЛАММУС ТЕКНОЛОДЖИ ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Подребарац Гэри Джордж (US)

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

(57) Способ производства олефинов может включать дегидрирование первого алкана в первом реакторе с получением первого выходящего продукта, содержащего по меньшей мере один продукт, выбираемый из первого н-олефина или первого диолефина; удаление первого выходящего продукта из первого реактора и регенерацию первого реактора. Первый реактор может содержать первый катализатор дегидрирования и первый материал с изменяемым фазовым состоянием.

202291529 A1

202291529 A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-574478EA/061

АККУМУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0001] Многие промышленно важные каталитические реакции являются эндотермическими и вызывают уменьшение температуры реактора. Для противодействия данному падению температуры, которое может оказать неблагоприятное воздействие на несколько параметров реакции, в реактор необходимо подавать тепло для поддержания хода реакции.

[0002] Один такой эндотермический способ представляет собой дегидрирование алифатических углеводородов, что приводит к выработке олефинов, подходящих для использования при производстве нескольких нефтехимических продуктов. Зачастую дегидрированию для получения соответствующего олефина подвергают коротко-цепочечные насыщенные углеводороды, содержащие от 2 до 5 атомов углерода в молекуле. Олефины, в свою очередь, могут быть использованы при алкилировании изопарафинов, при этерифицировании спиртов для производства присадок, примешиваемых к моторному топливу, или в качестве мономеров, используемых для производства различных полимерных материалов. Олефины также могут претерпевать последующее дегидрирование до диолефинов.

[0003] Один в особенности подходящий для использования олефин представляет собой пропилен, который может быть произведен в результате дегидрирования пропана. Пропилен представляет собой второй по масштабам товар нефтехимического производства в мире, и его используют при производстве полипропилена, акрилонитрила, акриловой кислоты, акролеина, пропиленоксида и -гликолей, оксо-спиртовых пластификаторов, кумола, изопропилового спирта и ацетона. Рост производства пропилена главным образом обуславливается потребностью промышленности в полипропилене, который используется в таких повседневных продуктах, как упаковочные материалы и верхняя одежда. Другие подходящие для использования олефины включают бутен, изобутен и изопентен, которые равным образом характеризуются разнообразными вариантами конечного использования.

[0004] Один в особенности подходящий для использования диолефин представляет собой бутадиен, который может быть произведен в результате дегидрирования н-бутена. Бутадиен используют главным образом в качестве химического промежуточного соединения и в качестве мономера при изготовлении полимеров, таких как синтетические каучуки или эластомеры, в том числе стирол-бутадиенового каучука (SBR), полибутадиенового каучука (PBR), полихлоропрена (Neoprene) и нитрильного каучука (NR). Еще один подходящий для использования диолефин представляет собой изопрен. Основные области применения изопрена включают использование в качестве мономера для изготовления полиизопренового каучука, стирол-изопрен-стирольных блок-сополимеров (SIS) и бутилкаучука.

[0005] Дегидрирование алифатических углеводородов может быть проведено при использовании циклического адиабатического способа, такого как способ CATOFIN®. Каждый цикл способа CATOFIN® требует восстановления катализатора, дегидрирования углеводорода, продувки и регенерации. Эндотермическая реакция дегидрирования уменьшает температуру слоя катализатора, что в сочетании с осажденным коксом уменьшает его способность производить желательные продукты. Обыкновенно стадия регенерации обеспечивает подачу горячего воздуха в реактор для удаления кокса и возвращения необходимого тепла в слой катализатора. Однако, данная регенерация зачастую неспособна равномерно нагревать реактор и не может обеспечить полное использование катализатора.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0006] Данное изложение сущности изобретения предлагается для введения набора концепций, которые дополнительно описываются ниже в подробном описании изобретения. Данное изложение сущности изобретения как не предназначено для идентифицирования ключевых или существенных признаков заявленной сущности предмета, так и не предназначено для использования в качестве средства содействия наложению ограничений на объем заявленной сущности предмета.

[0007] В одном аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к способам производства олефинов и могут включать дегидрирование первого алкана в первом реакторе для получения первого выходящего продукта, содержащего, по меньшей мере, один продукт, выбираемый из первого н-олефина или первого диолефина; удаление первого выходящего продукта из первого реактора; и регенерацию первого реактора. Первый реактор может содержать первый катализатор дегидрирования и первый материал с изменяемым фазовым состоянием.

[0008] В одном дополнительном аспекте варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, относятся к реакторам, которые содержат катализатор дегидрирования и материал с изменяемым фазовым состоянием. Материал с изменяемым фазовым состоянием может претерпевать фазовый переход при температуре, составляющей 525°C и более и 675°C и менее.

[0009] Другие аспекты и преимущества станут очевидными исходя из следующего далее описания изобретения и прилагающейся формулы изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0010] Один или несколько вариантов осуществления, раскрытых в настоящем документе, в общем случае относятся к реакторам, которые содержат материал с изменяемым фазовым состоянием (PCM). PCM в выгодном случае может обеспечить нагревание для одной или нескольких областей реактора таким образом, как для катализатора. При использовании в эндотермическом способе одного или нескольких вариантов осуществления тепло, обеспечиваемое материалом PCM, в некоторой степени может обеспечить компенсацию уменьшения температуры, которое возникает вследствие теплопоглощающей реакции, и сделать возможным продолжение хода каталитической

реакции. Другие варианты осуществления, раскрытые в настоящем документе, направлены на способы, которые могут использовать PCM-содержащую реакцию для проведения эндотермической реакции.

[0011] В результате тщательного выбора PCM с надлежащей температурой фазового перехода практикующий специалист может извлечь пользу из экзотермического фазового перехода для подачи тепла к реакции. Таким образом, PCM может обеспечить получение намного большей способности по аккумулированию и высвобождению тепла в сопоставлении с типичными компонентами, используемыми в реакторах. Это может оказаться подходящим для использования в широком спектре эндотермических способов, но является в особенности выгодным для реакторов, которые функционируют в динамическом или периодическом режимах, или для ситуаций, где катализатор используют для переноса требуемой теплоты реакции. Примеры могут включать циклические способы, которые содержат катализатор в рабочем состоянии только на протяжении довольно короткого периода времени. Примеры могут включать реакторы CATOFIN®, реакторы для каталитического крекинга (такого как флюид-каталитический крекинг ФКК), реакторы периодического действия и реакторы циклического действия для каталитического риформинга.

[0012] В способе CATOFIN®, например, реактор для дегидрирования периодически прекращает функционирование вследствие недостаточного нагревания и требует регенерации/повторного нагревания. Включение PCM в качестве части слоя катализатора может обеспечить функционирования реактора на протяжении увеличенного периода времени до того, как потребуется регенерация.

[0013] МАТЕРИАЛЫ С ИЗМЕНЯЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЕМ

[0014] PCM в соответствии с вариантами осуществления настоящего раскрытия изобретения может представлять собой материал, который претерпевает изменение фазового состояния в условиях, встречающихся в реакторе во время химической реакции. На PCM конкретных ограничений не накладывают, и это может быть любой материал, согласующийся с данным раскрытием изобретения, который аккумулирует тепловую энергию за счет скрытой теплоты фазовых переходов. PCM может, например, претерпевать любое экзотермическое изменение фазового состояния, такое как переход из твердого тела в твердое тело (SS), из жидкости в твердое тело (замерзание), из газа в жидкость (конденсация) или из газа в твердое тело (осаждение). Как это должны осознавать специалисты в соответствующей области техники, воспользовавшись выгодами от ознакомления с данным раскрытием изобретения, природа изменения фазового состояния будет оказывать влияние на компоновку и локализацию PCM в реакторе. В некоторых вариантах осуществления могут быть использованы один или несколько материалов PCM в комбинации.

[0015] В одном или нескольких вариантах осуществления предпочтительными могут оказаться материалы PCM, обнаруживающие фазовый переход из твердого тела в твердое тело (SS-PCM) или фазовый переход из жидкости в твердое тело. Такие

материалы PCM могут не требовать инкапсулирования и обеспечивают маленькое изменение объема после прохождения фазового перехода. Кроме того, материалы SS-PCM ограничивают потенциальное образование протечек.

[0016] PCM в соответствии с настоящим раскрытием изобретения в общем случае будут изменять фазовое состояние при высокой температуре и будут термостойкими. PCM может быть выбран для прохождения его фазового перехода при температуре, которая будет доступной в реакторе, в котором это используют. Например, реактор может характеризоваться начальной температурой 690°C, и PCM может характеризоваться температурой фазового перехода 610°C. По мере проведения эндотермической реакции реактор и PCM будут охлаждаться. Сразу после достижения температуры PCM 610°C будет иметь место фазовый переход, что высвобождает тепло и поддерживает ход химической реакции.

[0017] В одном или нескольких вариантах осуществления PCM может характеризоваться температурой фазового перехода в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 700°C. Например, PCM может характеризоваться температурой фазового перехода, которая находится в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 300, 350, 400, 450, 500, 550 или 600°C, до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 400, 450, 500, 550, 600, 650 или 700°C, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым верхним предельным значением. В некоторых вариантах осуществления, где PCM используют в способе CATOFIN®, PCM, говоря конкретно, может характеризоваться температурой фазового перехода в диапазоне от приблизительно 550°C до приблизительно 650°C. Например, PCM может характеризоваться температурой фазового перехода, которая находится в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 550, 570, 590, 600, 610, 620 или 630°C, до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 570, 590, 600, 610, 620, 630 или 650°C, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым верхним предельным значением.

[0018] PCM конкретных вариантов осуществления может быть выбран каталитически инертным по отношению к одному или нескольким, но предпочтительно всем, представителям, выбираемым из исходного сырья, продуктов и любых промежуточных соединений, образованных для конкретного способа. Использование материала PCM, который является каталитически инертным в условиях реактора, может благоприятным образом ограничивать производство побочных продуктов и может улучшать селективность и/или эффективность способа. PCM может быть произведен при использовании любого технологического процесса, который известен на современном уровне техники.

[0019] PCM из одного или нескольких вариантов осуществления может содержать одного или нескольких представителей, выбираемых из металлических солей и/или

металлических сплавов. PCM в соответствии с настоящим раскрытием изобретения может включать $NaNO_3$, $CaCl_2$/NaCl, Al, Si/Al, $BaCl_2$ или Zn. В конкретных вариантах осуществления PCM может содержать смесь из 35,9% (моль.) $BaCl_2$ и 64,1% (моль.) $CaCl_2$, обеспечивая получение температуры плавления, составляющей приблизительно 608°C. Как это должны осознавать специалисты в соответствующей области техники, композиция материала PCM может оказывать влияние как на скрытую теплоту его фазового перехода (то есть, его способность аккумулирования тепла), так и на температуру его фазового перехода (то есть, его пригодность для использования в заданном способе).

[0020] Материал PCM из одного или нескольких вариантов осуществления может быть заключенным в кожух, что в выгодном случае может ингибировать корродирование. Кожух из одного или нескольких вариантов осуществления может быть одним или несколькими представителями, выбираемыми из ампул, трубок или других маленьких контейнеров. Выбор материала для заключения PCM в кожух зависит от условий, воздействию которых будет подвергаться PCM. Кожух из одного или нескольких вариантов осуществления может быть изготовлен из алюмооксидной керамики (такой как соответствующие материалы из публикации Fukahori et al., Applied Energy, 170, 2016, p. 324-328) или различных металлов (таких как соответствующие материалы из публикации Jacob et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 48, 2015, p. 79-87).

[0021] В некоторых вариантах осуществления материал PCM может быть инкапсулированным. В конкретных вариантах осуществления PCM может состоять из маленьких инкапсулированных частиц (таких как в публикациях US 2017/0283258 и US 2015/0190796).

[0022] <u>PCM-СОДЕРЖАЩИЕ РЕАКТОРЫ</u>

[0023] Реакторы из одного или нескольких вариантов осуществления настоящего раскрытия изобретения могут содержать один или несколько катализаторов и один или несколько материалов PCM. Как это должны осознавать специалисты в соответствующей области техники, выбор катализатора сильно зависит от реакции, которая должна быть проведена, и на него конкретных ограничений не накладывают. В соответствии с представленным выше обсуждением изобретения выбор PCM главным образом зависит от технологических условий (то есть, температуры, давления) реакции и каталитической инертности PCM.

[0024] На катализатор из одного или нескольких вариантов осуществления конкретных ограничений не накладывают. В некоторых вариантах осуществления это может быть любой катализатор дегидрирования, который, как это известно на современном уровне техники, осуществляет каталитическое дегидрирование углеводорода с выработкой олефина. В одном или нескольких вариантах осуществления катализатор может быть катализатором дегидрирования, который является активным для превращения пропана в пропен. В некоторых вариантах осуществления катализатор может содержать оксид металла из групп 4-6. В одном или нескольких вариантах осуществления

катализатор может содержать каталитически активный материал, который диспергируют на носителе. Такие носители могут быть выбраны для увеличения площади поверхности активного материала и могут быть любыми материалами, известными на современном уровне техники. В конкретных вариантах осуществления носитель может быть одним или несколькими представителями, выбираемыми из оксида алюминия, диоксида кремния и тому подобного.

[0025] Реактор из одного или нескольких вариантов осуществления может, кроме того, содержать инертный материал. Выбор инертного материала зависит от способа, имеющегося под рукой. Например, для реакции дегидрирования, такой как способ CATOFIN®, инертный материал может быть выбран для получения высокой теплоемкости в целях ограничения изменения температуры слоя катализатора во время эндотермической реакции дегидрирования. В некоторых вариантах осуществления инертный материал может представлять собой высокоплотный оксид алюминия. Инертный материал из некоторых вариантов осуществления может быть смешан с катализатором в слое катализатора. На физическую форму инертного материала конкретных ограничений не накладывают, но она может иметь в общем случае гранулированную или пеллетизированную форму. В способе дегидрирования относительные объемы инертного материала и катализатора могут зависеть от нескольких факторов, включающих тип используемого углеводородного подаваемого сырья.

[0026] Реактор из одного или нескольких вариантов осуществления может быть реактором с неподвижным слоем или реактором с псевдоожиженным слоем. Как это должны осознавать специалисты в соответствующей области техники, тип используемого реактора зависит от потребностей конкретной проводимой реакции. Например, в способе CATOFIN® в общем случае используют реактор с неподвижным слоем. Тип использованного реактора может оказывать влияние на желательные физические свойства PCM. Например, в реакторах с песвдоожиженным слоем из одного или нескольких вариантов осуществления могут использовать инкапсулированный материал PCM, который характеризуется достаточно маленьким размером частиц и достаточной прочностью для прохождения через псевдоожиженный слой. Такие варианты осуществления могут делать возможными уменьшенные соотношения катализатор/подаваемое сырье.

[0027] Реактор из одного или нескольких вариантов осуществления может быть получен в результате физического объединения катализатора, PCM и необязательно инертного материала. Требуемое количество катализатора может быть объединено с предварительно определенным количеством PCM и инертного материала. Как это должны осознавать специалисты в соответствующей области техники, относительные количества данных компонентов зависят от предполагаемого варианта использования реактора.

[0028] В одном или нескольких вариантах осуществления реактор из настоящего раскрытия изобретения может содержать PCM в количестве в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 и

10,0% (масс.), до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 и 15,0% (масс.), по отношению к совокупной массе загрузки реактора, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым математически совместимым верхним предельным значением. В одном или нескольких вариантах осуществления реактор из настоящего раскрытия изобретения может содержать PCM в количестве в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0% (об.), до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 и 15,0% (об.), по отношению к совокупному объему загрузки реактора, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым математически совместимым верхним предельным значением.

[0029] В одном или нескольких вариантах осуществления реактор из настоящего раскрытия изобретения может содержать PCM в количестве в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0% (масс.), до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 15,0, 20,0, 25,0, 30,0 и 35,0% (масс.), по отношению к совокупной массе катализатора дегидрирования, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым математически совместимым верхним предельным значением. В одном или нескольких вариантах осуществления реактор из настоящего раскрытия изобретения может содержать PCM в количестве в диапазоне от нижнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0% (об.), до верхнего предельного значения в виде любого представителя, выбираемого из 15,0, 20,0, 25,0, 30,0 и 35,0% (об.), по отношению к совокупному объему катализатора дегидрирования, где любое нижнее предельное значение может быть использовано в комбинации с любым математически совместимым верхним предельным значением.

[0030] Реактор из одного или нескольких вариантов осуществления могут размещать PCM в конкретном местоположении по отношению к катализатору в целях обеспечения наличия желательной скорости теплопередачи. В некоторых вариантах осуществления материал PCM может быть включен в реактор CATOFIN® в результате его аккумулирования внутри герметизированных цилиндрических ампул, которые разнесены друг от друга с сетчатым рисунком для равномерного распределения тепла. Катализатор может быть загружен вокруг цилиндров при заполнении свободного пространства.

[0031] Реактор из одного или нескольких вариантов осуществления может, кроме того, содержать теплообразующий материал (HGM). Материал HGM может быть каталитически инертным в условиях способа, но может вырабатывать тепло после восстановления и/или окисления. Такой материал HGM может быть любым подходящим для использования материалом, известным на современном уровне техники, и, например, может быть выбран из меди, хрома, молибдена, ванадия, церия, иттрия, скандия, вольфрама, марганца, железа, кобальта, никеля, серебра, висмута и их комбинаций. В

одном или нескольких вариантах осуществления реактор может содержать HGM в количестве в диапазоне от нижнего предельного значения в виде 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 или 9,0% (масс.) до верхнего предельного значения в виде 7,0, 9,0, 11,0, 13,0, 15,0 или 20,0% (масс.), где любое верхнее предельное значение может быть использовано совместно с любым математически совместимым нижним предельным значением.

[0032] СПОСОБЫ

[0033] Способ из одного или нескольких вариантов осуществления настоящего раскрытия изобретения может быть направлен на любую эндотермическую каталитическую реакцию и может включать использование любого из вышеупомянутых слоев катализатора, которые могут оказаться подходящими для использования. В конкретных вариантах осуществления способ может быть циклическим способом.

[0034] В некоторых вариантах осуществления использование PCM может увеличить продолжительность производственного цикла в реакторах, где при охлаждении катализатора подается большая доля теплоты реакции. Например, в способе CATOFIN®. Аккумулирование большего количества энергии в слое катализатора в форме скрытой теплоты PCM может сделать возможными производственный цикл с увеличенной продолжительностью и уменьшенный цикл регенерации. В вариантах осуществления, направленных, например, на способы CATOFIN®, где реактор динамически чередует переключение между циклами дегидрирования и регенерации, использование PCM может уменьшить капиталовложения в результате уменьшения времени регенерации каждого реактора, что означает потребность в меньшем количестве реакторов для обеспечения наличия заданной производственной мощности.

[0035] Способ CATOFIN® из одного или нескольких вариантов осуществления может включать использование одного или нескольких PCM-содержащих реакторов. Несмотря на отсутствие конкретных ограничений, накладываемых на количество PCM-содержащих реакторов, в конкретных вариантах осуществления способ может включать использование двух реакторов, четырех реакторов, восьми реакторов или десяти реакторов. Способ CATOFIN® может быть непрерывным способом, где несколько PCM-содержащих реакторов функционируют циклическим образом при наличии контролируемой последовательности из дегидрирования и повторного нагревания/регенерации.

[0036] Во время цикла дегидрирования способа CATOFIN® из одного или нескольких вариантов осуществления с течением времени тепло поглощается из слоев катализатора эндотермической реакцией по мере прохождения дегидрирования, что постепенно уменьшает температуру слоя катализатора. Данное уменьшение температуры в сочетании с коксом, осажденным на катализаторе, уменьшает его способность производить желательные продукты. Однако, при достижении температуры фазового перехода PCM PCM может претерпевать экзотермический переход и обеспечивать подачу тепла к слою катализатора, что увеличивает продолжительность цикла реакции в сопоставлении с обыкновенным способом CATOFIN®. Однако, для удаления кокса и

возвращения необходимого тепла в слой катализатора требуется периодическое повторное нагревание катализатора горячим воздухом.

[0037] В одном или нескольких вариантах осуществления использование РСМ может в результате приводить к увеличению продолжительности цикла дегидрирования по отношению к циклу регенерации. В некоторых вариантах осуществления цикл дегидрирования может характеризоваться продолжительностью, которая превышает продолжительность цикла регенерации с кратностью, составляющей 1,1 и более, 1,2 и более, 1,3 и более, 1,4 и более или 1,5 и более.

[0038] Как таковой, способ из одного или нескольких вариантов осуществления может включать одну или несколько зон реакции дегидрирования, при этом каждая зона включает два и более реактора, функционирующих параллельно, где один реактор может производить олефины и/или диолефины при одновременной продувке другого реактора, а катализатор регенерируют и повторно нагревают до желательной температуры реактора до возврата обратно в оперативный режим работы для производства олефина и/или диолефина.

[0039] Способы дегидрирования, соответствующие вариантам осуществления в настоящем документе, могут включать реакторы с неподвижным слоем, которые функционируют при низком давлении и повышенной температуре. Условия могут быть выбраны для оптимизации сложной взаимосвязи между конверсией, селективностью и потреблением энергии. Температура и давление могут находиться в диапазоне от 400 до 750°C и в диапазоне от 0,01 до 1 кг/см^2 абсолютного давления, соответственно. В конкретных вариантах осуществления они могут находиться в диапазоне 575-650°C и в диапазоне 0,1-0,5 кг/см^2 абсолютного давления.

[0040] Способы из одного или нескольких вариантов осуществления могут включать дегидрирование одного или нескольких углеводородов. В некоторых вариантах осуществления один или несколько углеводородов могут быть выбраны из C2 - C5 алифатических углеводородов. В конкретных вариантах осуществления один или несколько углеводородов могут быть выбраны из пропана, н-бутана и изобутана. В реакционной секции, например, пропан превращается в пропилен, изобутан превращается в изобутен, и/или н-бутан может превращаться в н-бутен и бутадиен, при одновременном прохождении через РСМ-содержащий слой катализатора. В случае одновременного прохождения переработки как пропана, так и бутана отдельные специализированные реакторы C3-дегидрирования используют для превращения пропана в пропилен, и отдельные специализированные реакторы C4-дегидрирования используют для превращения бутана в бутен и/или изобутана в изобутен. Для способа, реализуемого в реакторе, могут быть оптимизированы условия в реакторе (катализатор, загрузка катализатора, объемная скорость, температура углеводородного подаваемого сырья, соотношение воздух/углеводород, температура воздуха и тому подобное).

[0041] В одном или нескольких вариантах осуществления побочные реакции, протекающие одновременно с основной реакцией, вызывают образование некоторых

легких углеводородных газов и тяжелых углеводородов, а также осаждение кокса на катализаторе. Совокупная селективность превращения пропана в пропилен является большей при дегидрировании пропана в специализированной зоне реакции, совокупная селективность превращения изобутана в изобутен является большей при дегидрировании изобутана в специализированной зоне реакции, и совокупная селективность превращения н-бутана в н-бутены/бутадиен является большей при дегидрировании н-бутана/н-бутенов в специализированной зоне реакции, в сопоставлении с селективностями, которые могут быть достигнуты при совместной переработке комбинаций из пропана, изобутана и н-бутана в одной и той же зоне реакции. В некоторых вариантах осуществления совокупная селективность превращения пропана в пропилен может составлять более, чем 88% (моль.), совокупная селективность превращения изобутана в изобутен может составлять более, чем 90% (моль.), и совокупная селективность превращения н-бутана в н-бутены/бутадиен может составлять более, чем 60% (моль.).

[0042] В соответствии с представленным выше описанием изобретения способы в настоящем документе могут включать циклические операции. Системы, соответствующие вариантам осуществления в настоящем документе, могут включать систему управления, сконфигурированную для: функционирования одного реактора в каждой из зон реакции в цикле дегидрирования; функционирования одного реактора в цикле регенерации; и функционирования одного реактора в цикле продувки или вакуумирования/восстановления. Система управления может быть дополнительно сконфигурирована для последовательного функционирования двух и более клапанов, размещенных в компоновке параллельного тока для обеспечения подачи воздуха, водяного пара и инертных соединений по мере надобности из общей системы регенерации в реакторы в цикле повторного нагревания/регенерации и реактор в цикле продувки/вакуумирования/восстановления и для обеспечения подачи пропана, н-бутана и изобутана по мере надобности в реакторы в цикле дегидрирования. Говоря другими словами, система управления может быть сконфигурирована для функционирования реакторов в цикле дегидрирования в разнесенных по времени циклах таким образом, чтобы цикл продувки, цикл регенерации или цикл вакуумирования/восстановления реакторов не перекрывались бы. Контрольно-измерительное оборудование хронометража цикла устанавливает последовательность приведения в действие клапанов с гидравлическим приводом для управления функционированием. Система в подходящем для использования случае может быть взаимно-блокируемой для обеспечения безопасного функционирования клапанов в последовательности и предотвращения смешивания воздуха и газообразного углеводорода.

[0043] После цикла реакции дегидрирования при одновременном все еще нахождении системы реактора под вакуумом реактор может быть тщательно продут водяным паром, что, тем самым, отпаривает остаточные углеводороды из катализатора и реактора в систему извлечения. Повторное нагревание катализатора может быть проведено при давлении, несколько большем атмосферного давления. Воздух повторного

нагревания в типичном случае подают при использовании газовой турбины или воздушного компрессора и нагревают до требуемой температуры в прямоточной канальной горелке перед перепусканием через реакторы. Воздух повторного нагревания служит как для возвращения температурного профиля слоя к своему первоначальному рабочему состоянию, так и для восстановления активности катализатора в дополнение к выжиганию кокса из катализатора. Воздух повторного нагревания, покидающий реакторы, может быть использован для выработки водяного пара в котле-утилизаторе.

[0044] При завершении повторного нагревания реактора реактор повторно вакуумируют перед следующим далее рабочим периодом дегидрирования. Перед введением углеводородного подаваемого сырья в реактор на короткое время может быть введен отработавший газ, обогащенный по водороду, для удаления абсорбированного кислорода из слоя катализатора. Данная стадия восстановления уменьшает потери подаваемого сырья в результате сгорания и возвращает каталитический металл, такой как хром, на катализаторе к своему активному состоянию. Поток воздуха повторного нагревания, покидающий реакторы, перетекает в котел-утилизатор, который может быть использован для выработки и перегревания водяного пара высокого давления.

[0045] Варианты осуществления в настоящем документе могут быть использованы для любых относительных величин производства пропилена, изобутена и бутадиена и при любой комбинации производственных потенциалов. Способы в настоящем документе могут быть использованы для производства: пропилена и изобутена, пропилена и бутадиена; изобутена и н-бутадиена; пропилена, изобутена и бутадиена; и при любой комбинации из норм выработки продуктов. В случае производства бутадиена в качестве сопутствующего продукта может быть выделен н-бутен. Технологическое оборудование может быть разработано для «однопроходного» функционирования. В различных вариантах осуществления в одних и тех же специализированных реакторах дегидрирования могут быть совместно подвергнуты переработке изобутан и н-бутан; в альтернативном варианте, в одних и тех же специализированных реакторах дегидрирования могут быть совместно подвергнуты переработке изобутан и пропан.

[0046] В одном или нескольких вариантах осуществления в соответствии с производственными мощностями может быть использовано любое количество реакторов дегидрирования. На основании продуктовой линейки и производственных мощностей могут быть персонализированы LTRU и технологическая линия перегонки. Условия в реакторе могут быть различными для каждого реактора дегидрирования во время каждого цикла. Расход и температура воздуха могут быть изменены во время стадии повторного нагревания/регенерации для каждого реактора дегидрирования в целях поддержания общего теплового баланса в реакторе. Технологическая линия перегонки может включать этаноотгонную колонну, пропаноотгонную колонну и/или отгонную колонну фракции C3 для производства пропилена. Технологическая линия перегонки также может включать колонну отгона легких фракций для отделения бутадиена. Для извлечения этиленового продукта высокой чистоты может быть добавлена отгонная колонна фракции C2.

[0047] ПРИМЕРЫ

[0048] Следующие далее примеры представляют собой просто иллюстрацию и не должны интерпретироваться в качестве ограничения, накладываемого на объем настоящего раскрытия изобретения.

[0049] Для трех примеров моделировали следующие далее технологические условия:

[0050] Углеводородный цикл:

Температура углеводородного подаваемого сырья=578,8°C/851,9 K

Количество углеводородов на единицу массы катализатора в час=0,483 час$^{-1}$

Давление=42 кПа (предположительно постоянное в реакторе)

[0051] Продувка водяным паром:

Игнорируется для данного моделирования

[0052] Цикл воздушной регенерации:

Температура воздуха на входе=908,5 K

Количество воздуха на единицу массы катализатора в час=3 л/час

[0053] Восстановление:

Температура газа для восстановления на входе=783,9 K

Количество газа для восстановления на единицу массы катализатора в час=0,3 л/час

Газ для восстановления задавали при содержании 60% (об.) водорода

[0054] *Таблица 1: Результаты моделирования*

	Пример 1: базовый случай	**Пример 2: больше Cu для HGM**	**Пример 3: больше Cu и PCM**
Загрузка в реактор (кг):			
Масса катализатора	6,945	6,945	6,945
Масса HGM	1,360	1,360	1,360
Масса инертных соединений	8,184	8,184	6,924
Масса PCM	0,000	0,000	1,188
Cu для HGM (% (масс.))	6	9	9
Времена циклов (сек):			
Углеводородный цикл	553	669,7	706,5
Регенерация	563	563	563
Восстановление	84	84	84
Максимальная температура слоя (K)	913,3	925,9	925,4
Средняя степень превращения в	43,1%	43,9%	43,3%

цикле			
Степень превращения в конце цикла	40,7%	40,7%	40,7%
Средняя селективность в цикле	90,7%	89,4%	90,5%
Средний выход в цикле	39,1%	39,2%	39,1%

[0055] Как это демонстрируют представленные выше примеры, использование PCM делает возможным функционирование реактора на протяжении увеличенного периода времени в цикле дегидрирования. В конечном счете, это может в результате привести к большему использованию катализатора и необходимости сооружения меньшего количества реакторов, что означает меньшие капиталовложения для строительства установки Catofin.

[0056] Несмотря на представление предшествующего описания изобретения в настоящем документе при обращении к конкретным средствам, материалам и вариантам осуществления не предусматривается наложение на него ограничений характерными особенностями, раскрытыми в настоящем документе; вместо этого оно распространяется на все функционально эквивалентные такие структуры, технологические процессы и варианты использования, которые попадают в пределы объема прилагающейся формулы изобретения. В формуле изобретения части пунктов формулы изобретения «средство плюс функция» предназначены для охватывания структур, которые согласно описанию в настоящем документе осуществляют упомянутую функцию, и не только структурных эквивалентов, но также и эквивалентных структур. Таким образом, хотя гвоздь и винт могут и не быть структурными эквивалентами в том смысле, что гвоздь использует цилиндрическую поверхность для совместной фиксации деревянных деталей, в то время как винт использует винтовую поверхность, в обстановке скрепления деревянных деталей гвоздь и винт могут оказаться эквивалентными структурами. Недвусмысленное намерение заявителя заключается в неприбегании к разделу 35 Кодекса США § 112(f) в отношении каких-либо ограничений, накладываемых на любые пункты формулы изобретения в настоящем документе, за исключением тех случаев, в которых в пункте формулы изобретения недвусмысленно используются слова «средство для» совместно с функцией, ассоциированной с этим.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства олефинов, при этом способ включает:

дегидрирование первого алкана в первом реакторе с получением первого выходящего продукта, содержащего, по меньшей мере, один продукт, из первого н-олефина или первого диолефина;

удаление первого выходящего продукта из первого реактора; и

регенерацию первого реактора,

где первый реактор содержит первый катализатор дегидрирования и первый материал с изменяемым фазовым состоянием.

2. Способ по п. 1, где дегидрирование первого алкана в результате приводит к падению температуры первого материала с изменяемым фазовым состоянием таким образом, что первый материал с изменяемым фазовым состоянием претерпевает фазовый переход.

3. Способ по п. 2, где фазовый переход первого материала с изменяемым фазовым состоянием обеспечивает подачу тепловой энергии к первому катализатору дегидрирования, которая является достаточной для поддержания дегидрирования первого алкана.

4. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где дегидрирование первого алкана проводят на протяжении, по меньшей мере, 1,2-кратной продолжительности регенерации первого реактора.

5. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где первый реактор содержит первый материал с изменяемым фазовым состоянием в количестве в диапазоне от 5 до 30% (масс.) по отношению к совокупной массе катализатора дегидрирования.

6. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где первый реактор содержит первый материал с изменяемым фазовым состоянием в количестве в диапазоне от 5 до 30% (об.) по отношению к совокупному объему катализатора дегидрирования.

7. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где первые материалы с изменяемым фазовым состоянием претерпевают фазовый переход при температуре, составляющей 600°C и более и 620°C и менее.

8. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где первый алкан является одним из алканов, выбираемым из группы, состоящей из пропана, бутана и изобутана.

9. Способ по любому из вышеупомянутых пп., где первый материал с изменяемым фазовым состоянием содержит хлорид бария и хлорид кальция.

10. Способ по любому из вышеупомянутых пп., дополнительно включающий:

дегидрирование второго алкана во втором реакторе с получением второго выходящего продукта, содержащего, по меньшей мере, один продукт из второго н-олефина или второго диолефина;

удаление второго выходящего продукта из второго реактора; и

регенерацию второго реактора,

где второй реактор содержит второй катализатор дегидрирования и второй

материал с изменяемым фазовым состоянием, и

где второй алкан отличается от первого алкана.

11. Способ по п. 10, где второй материал с изменяемым фазовым состоянием характеризуется температурой фазового перехода, отличной от соответствующей температуры первого материала с изменяемым фазовым переходом.

12. Способ по пп. 10 или 11, где дегидрирование второго алкана в результате приводит к падению температуры второго материала с изменяемым фазовым состоянием таким образом, что второй материал с изменяемым фазовым состоянием претерпевает фазовый переход.

13. Реактор, содержащий:

катализатор дегидрирования; и

материал с изменяемым фазовым состоянием, где материал с изменяемым фазовым состоянием претерпевает фазовый переход при температуре, составляющей 525°C и более и 675°C и менее.

14. Реактор по п. 13, где реактор содержит материал с изменяемым фазовым состоянием в количестве в диапазоне от 5 до 30% (масс.) по отношению к совокупной массе катализатора дегидрирования.

15. Реактор по пп. 13 или 14, где реактор содержит материал с изменяемым фазовым состоянием в количестве в диапазоне от 5 до 30% (об.) по отношению к совокупному объему катализатора дегидрирования.

16. Реактор по любому из пп. 13-15, где материал с изменяемым фазовым состоянием претерпевает фазовый переход при температуре, составляющей 550°C и более и 650°C и менее.

17. Реактор по п. 16, где материал с изменяемым фазовым состоянием претерпевает фазовый переход при температуре, составляющей 600°C и более и 620°C и менее.

18. Реактор по любому из пп. 13-17, где материал с изменяемым фазовым состоянием содержит хлорид бария и хлорид кальция.

19. Реактор по п. 18, где материал с изменяемым фазовым состоянием состоит из хлорида бария и хлорида кальция.

20. Реактор по любому из пп. 18-19, где материал с изменяемым фазовым состоянием является инкапсулированным.

По доверенности