



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024558

(51)⁷ C07C 5/333

(13) B

(21) 1-2016-03892

(22) 12/03/2015

(86) PCT/US2015/020064 12/03/2015

(87) WO2015/138664 17/09/2015

(30) 14/210,610 14/03/2014 US

(45) 27/07/2020 388

(43) 26/12/2016 345A

(73) CLARIANT CORPORATION (US)

IP Department, 1600 West Hill Street, Louisville, Kentucky 40210, United States of America

(72) FRIDMAN, Vladimir (RU); URBANCIC, Michael (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH CHUYỂN HÓA THU NHIỆT NGUYÊN LIỆU HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề xuất quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt cải tiến bao gồm bước cho hydrocacbon phản ứng với tầng xúc tác đa thành phần, và tái sinh tầng xúc tác bằng không khí, trong đó không khí được sử dụng trong bước tái sinh và hydrocacbon là ở tỷ lệ không khí so với hydrocacbon thấp và tùy ý ở áp suất gần bằng áp suất khí quyển.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt cải tiến bao gồm bước cho hydrocacbon phản ứng với tầng xúc tác đa thành phần, và tái sinh tầng xúc tác này bằng không khí, trong đó dòng không khí được sử dụng trong bước tái sinh so với dòng hydrocacbon là ở tỷ lệ không khí so với hydrocacbon tương đối thấp và việc loại hydro có thể được thực hiện ở áp suất khí quyển hoặc gần bằng áp suất khí quyển.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một số quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt được sử dụng trên quy mô thương mại. Các quy trình này bao gồm, chẳng hạn, quy trình loại hydro tầng cố định tuần hoàn Houdry, quy trình loại hydro parafin tầng sôi, quy trình loại hydro etylbenzen tầng sôi, và quy trình crackinh xúc tác tầng sôi. Vì các quy trình này là thu nhiệt, nên chúng sẽ lấy nhiệt từ môi trường xung quanh để thực hiện phản ứng chuyển hóa hydrocacbon. Trong các quy trình này, ít nhất một phản ứng được xúc tiến bằng cách cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với chất xúc tác. Ngoài ra, các quy trình này đều có ít nhất một phản ứng khử và/hoặc phản ứng oxy hóa để tái sinh chất xúc tác. Nhiệt cần để các phản ứng thu nhiệt này diễn ra thường được cung cấp một phần từ việc đốt cháy than cốc và các sản phẩm phụ không mong muốn khác lắng trên chất xúc tác trong quá trình chuyển hóa. Việc đốt cháy nêu trên xảy ra trong quá trình tái sinh. Tuy nhiên, thường cần phải có nhiệt bổ sung và nhiệt này thường được cung cấp bởi không khí nóng hoặc hơi được cấp vào tầng xúc tác từ các nguồn bên ngoài vào thời điểm giữa các chu kỳ chuyển hóa hydrocacbon.

Trong quy trình loại hydro Houdry tiêu biểu (ví dụ, quy trình CATOFIN®), hydrocacbon béo (ví dụ, propan) đi qua tầng xúc tác loại hydro và được loại hydro thành olefin bổ sung (ví dụ, propylen). Sau đó, olefin được

rửa khỏi tầng xúc tác, chất xúc tác được tái sinh và được khử, và chu kỳ được lặp lại.

Quy trình này có thể được vận hành dưới dạng quy trình tuần hoàn, đoạn nhiệt. Mỗi chu kỳ bao gồm bước khử chất xúc tác và bước loại hydro, và thông thường còn bao gồm bước làm sạch hydrocacbon còn lại từ lò phản ứng, và cuối cùng là bước tái sinh bằng không khí. Sau bước tái sinh này, chu trình bắt đầu lặp lại từ bước khử chất xúc tác.

Phản ứng loại hydro này thu nhiệt cao. Do đó, trong bước loại hydro, nhiệt độ gần cửa vào của tầng xúc tác (trong đó hydrocacbon béo bắt đầu đi vào tầng xúc tác) có thể giảm 100°C . Việc giảm nhiệt độ này làm giảm hiệu suất chuyển hóa hydrocacbon. Ngoài ra, bước loại hydro thường tạo ra than cốc lắng trên chất xúc tác, làm giảm thêm hoạt tính của chất xúc tác.

Để gia nhiệt lại tầng xúc tác và loại bỏ than cốc lắng trên chất xúc tác trong bước loại hydro, lò phản ứng thường được làm sạch hydrocacbon và sau đó trải qua bước tái sinh bằng không khí đã gia nhiệt đến nhiệt độ lên đến 700°C . Nhiệt được cung cấp cho tầng này bằng không khí nóng đi qua tầng và cả bởi sự đốt cháy than cốc lắng trên chất xúc tác. Việc khử chất xúc tác, bằng khí khử như hydro, trước bước loại hydro cũng tạo ra một số nhiệt bổ sung.

Trong quá trình tái sinh, dòng không khí nóng đi từ mặt trên của tầng xúc tác xuống mặt dưới, và chu kỳ tái sinh tương đối ngắn, vì vậy mặt trên của tầng sẽ có xu hướng nóng hơn so với mặt dưới của tầng. Nhiệt độ ở mặt dưới của tầng thấp hơn khiến cho chất xúc tác không được sử dụng triệt để và do đó, hiệu suất thấp hơn mong đợi. Ngoài ra, việc phân bố than cốc trong tầng xúc tác, không dễ kiểm soát, ảnh hưởng đến lượng nhiệt bổ sung tại mỗi vị trí và profin nhiệt độ tầng xúc tác thu được. Các yếu tố này làm cho việc kiểm soát profin nhiệt độ trong tầng xúc tác trở nên khó khăn.

Trong quy trình HOUDRY CATOFIN® thông thường, lò phản ứng chứa hỗn hợp thông thường của chất xúc tác crom/nhôm và thành phần trợ. Tỷ lệ thể tích giữa thành phần trợ và chất xúc tác tùy thuộc vào nhiều yếu tố bao gồm loại nguyên liệu hydrocacbon được sử dụng trong quy trình loại hydro. Ví

dụ, đối với nguyên liệu propan, thành phần trơ có thể chiếm khoảng 50% tổng thể tích chất xúc tác, trong khi đó đối với nguyên liệu isobutan, thể tích của thành phần trơ có thể thấp bằng khoảng 30% tổng thể tích tầng xúc tác.

Thành phần trơ thường là nguyên liệu alpha-alumin dạng hạt có cỡ hạt tương tự với cỡ hạt của chất xúc tác, nguyên liệu này không có hoạt tính xúc tác đối với phản ứng loại hydro hoặc phản ứng phụ như crackinh hoặc cốc hóa, nhưng có tỷ trọng cao và nhiệt dung cao, vì vậy nó có thể được sử dụng để tích trữ nhiệt bổ sung trong tầng xúc tác. Sau đó, nhiệt bổ sung được sử dụng trong bước loại hydro. Tuy nhiên, thành phần trơ này không có khả năng sản sinh nhiệt trong giai đoạn bất kỳ của quy trình.

Nhiệt độ của tầng xúc tác Houdry có thể được kiểm soát trong khoảng nhiệt độ thích hợp cho các phản ứng mà không đòi hỏi dòng làm mát hoặc dòng gia nhiệt từ bên ngoài tuần hoàn qua hoặc xung quanh ngăn phản ứng bằng cách bao gồm trong tầng xúc tác thành phần trơ có khả năng hấp thụ hoặc tích trữ nhiệt, thành phần trơ này sau đó có thể được giải phóng khi mong muốn hoặc khi cần. Trong thực tiễn thương mại đối với các lò phản ứng tầng cố định, điều này thường đạt được bằng cách sử dụng hỗn hợp thông thường của chất xúc tác loại hydro và alpha-alumin dạng hạt làm tầng xúc tác. Mặc dù việc bổ sung thành phần trơ tạo ra sự tản nhiệt thuận nghịch cho quy trình, và giúp ổn định sự dao động nhiệt độ tổng thể trong lò phản ứng, nhưng thành phần trơ không có khả năng cung cấp nhiệt bổ sung cho quy trình cũng không có khả năng sản sinh nhiệt trong giai đoạn bất kỳ của quy trình. Do đó, vẫn cần có nguồn nhiệt bên ngoài ngay cả khi sử dụng kết hợp chất xúc tác và thành phần trơ.

Các khía cạnh bổ sung của tình trạng kỹ thuật được mô tả trong patent Mỹ số 7,622,623 và 7,973,207.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt cải tiến đòi hỏi năng lượng ít hơn và cải tiến sự bổ sung nhiệt nhưng đồng thời phải có hiệu suất chuyển hóa cao vẫn đang là thách thức. Việc cải tiến các quy trình được sử

dụng trên quy mô thương mại là điều đặc biệt quan trọng. Các quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt hiện nay cần phải có dòng không khí, nhưng chi phí năng lượng chiếm phần đáng kể do sử dụng nhiệt độ không khí và tốc độ dòng khí cao. Theo một số khía cạnh nhất định, sáng chế cải tiến các quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt hiện nay bằng cách cho nguyên liệu hydrocacbon phản ứng với tầng xúc tác đa thành phần ở tỷ lệ không khí so với hydrocacbon tương đối thấp và/hoặc ở áp suất khí quyển. Quy trình theo sáng chế có thể làm giảm theo cách có lợi chi phí vận hành và chi phí đầu tư trong khi vẫn giữ được hoặc cải thiện được độ chọn lọc và/hoặc hiệu suất chuyển hóa hydrocacbon.

Theo khía cạnh chung, sáng chế đề xuất quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt bao gồm các bước:

a) cung cấp lò phản ứng có tầng xúc tác, tầng xúc tác này có khu vực cửa vào, khu vực giữa và tùy ý khu vực cửa ra, trong đó:

khu vực cửa vào của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ nhất được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ nhất này chứa thành phần xúc tác, tùy ý được trộn vật lý với thành phần trợ,

khu vực giữa của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ hai được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ hai này chứa thành phần xúc tác được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt và tùy ý thành phần trợ, và

khu vực cửa ra của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ ba được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ ba này chứa thành phần xúc tác tùy ý được trộn vật lý với thành phần trợ,

trong đó khu vực giữa của tầng xúc tác tiếp xúc nhiệt với khu vực cửa vào của tầng xúc tác và, nếu có mặt, khu vực cửa ra của tầng xúc tác;

b) khử tầng xúc tác trong đó thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai sinh ra nhiệt chuyển vào chế phẩm xúc tác thứ nhất (ví dụ, vào thành phần trợ của nó) và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba (ví dụ, vào thành phần trợ của nó); và sau đó:

c) cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác để chuyển hóa thu nhiệt nguyên liệu này thành sản phẩm phản ứng thu nhiệt (ví dụ, để loại hydro nó thành hydrocacbon đã được loại hydro); và sau đó:

d) tùy ý, làm sạch tầng xúc tác (ví dụ, bằng hơi); và

e) tái sinh tầng xúc tác bằng cách cho tầng xúc tác tiếp xúc với không khí, trong đó:

(i) tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh và nguyên liệu hydrocacbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 2; và tùy ý

(ii) bước cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác xảy ra ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,5 atm (0,71 MPa đến 1,52 MPa);

trong đó thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, ytri, scandi, mangan, sắt, coban, niken, bạc, bitmut và hỗn hợp của chúng ở dạng kim loại hoặc oxit kim loại.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 và 2 lần lượt là đồ thị nhiệt độ tầng xúc tác của quy trình loại hydro Houdry được mô tả đối với Ví dụ O và P.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước khi các phương pháp và nguyên liệu theo sáng chế được mô tả, cần phải hiểu rằng các khía cạnh được bộc lộ trong bản mô tả này không bị giới hạn ở các phương án, thiết bị, hoặc cấu hình cụ thể, và tất nhiên, các phương án, thiết bị, hoặc cấu hình này có thể được thay đổi. Cũng cần phải hiểu rằng thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả này chỉ nhằm mục đích mô tả các khía cạnh cụ thể và, trừ khi có quy định khác, không được dự định là làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Trong toàn bộ bản mô tả này, trừ khi có quy định khác, các thuật ngữ “chứa” và “bao gồm” và các biến thể ngữ pháp của nó sẽ được hiểu là ám chỉ sự bao gồm thành phần, dấu hiệu, yếu tố, hoặc bước hoặc nhóm của các thành

phần, dấu hiệu, yếu tố hoặc bước đã nêu nhưng không loại trừ số nguyên hoặc bước hoặc nhóm số nguyên hoặc bước bất kỳ khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả này và các điểm yêu cầu bảo hộ đính kèm, dạng số ít “một” bao gồm cả dạng số nhiều, trừ khi có quy định khác.

Các khoảng giá trị có thể được biểu thị trong bản mô tả này dưới dạng từ “khoảng” một giá trị cụ thể, và/hoặc đến “khoảng” giá trị cụ thể khác. Khi khoảng giá trị như vậy được biểu thị, khía cạnh khác bao gồm từ một giá trị cụ thể và/hoặc đến giá trị cụ thể khác. Tương tự, khi các giá trị được biểu thị dưới dạng giá trị gần đúng, bằng cách sử dụng từ “khoảng,” đứng trước, điều này sẽ được hiểu là giá trị cụ thể tạo ra khía cạnh khác. Cần phải hiểu thêm rằng các điểm đầu mút của mỗi khoảng giá trị đóng vai trò quan trọng cả trong mối quan hệ với điểm đầu nút kia, và độc lập với điểm đầu nút kia.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “tiếp xúc” bao gồm sự tiếp xúc vật lý của ít nhất một chất với chất khác.

Theo sáng chế, các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này thiết kế để đáp ứng nhu cầu mong muốn. Nhìn chung, các quy trình và nguyên liệu đã được bộc lộ tạo ra các cải tiến đối với quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt. Ví dụ, theo một số khía cạnh nhất định, quy trình theo sáng chế vận hành ở tỷ lệ không khí so với hydrocacbon thấp hơn trong khi duy trì được hiệu suất hydrocacbon đã được loại hydro bằng hoặc cao hơn và chi phí sản xuất thấp hơn. Theo một số khía cạnh nhất định, quy trình theo sáng chế được vận hành ở gần áp suất khí quyển, điều này cũng có thể dẫn đến chi phí sản xuất thấp hơn.

Quy trình theo sáng chế đòi hỏi rằng nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác đa thành phần để tác động đến sự chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt (chẳng hạn, loại hydro, ví dụ, hydrocacbon béo thành olefin). Theo một số phương án nhất định, tầng xúc tác có khu vực cửa vào, khu vực giữa và tùy ý khu vực cửa ra, trong đó:

khu vực cửa vào của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ nhất được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ nhất này chứa thành phần xúc tác tùy ý được trộn vật lý với thành phần trợ,

khu vực giữa của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ hai được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ hai này chứa thành phần xúc tác được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt (và, tùy ý, thành phần trợ), và

khu vực cửa ra của tầng xúc tác, nếu có mặt, có chế phẩm xúc tác thứ ba được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ ba này chứa thành phần xúc tác tùy ý được trộn vật lý với thành phần trợ,

trong đó khu vực giữa của tầng xúc tác tiếp xúc nhiệt với khu vực cửa vào của tầng xúc tác và, nếu có mặt, với khu vực cửa ra của tầng xúc tác.

Theo các phương án nhất định như vậy, khu vực cửa ra của tầng xúc tác có mặt.

Thành phần xúc tác được sử dụng trong mỗi chế phẩm xúc tác là chất xúc tác có hiệu quả chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon thành sản phẩm hoặc hỗn hợp sản phẩm được xác định trước thông qua phản ứng thu nhiệt, ví dụ, loại hydro của nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra hydrocacbon đã được loại hydro, ví dụ, olefin. Thành phần sinh nhiệt là nguyên liệu mà sinh ra nhiệt khi tiếp xúc với điều kiện phản ứng khử và/hoặc oxy hóa nhưng tương đối (ví dụ, về cơ bản) trơ với nguyên liệu hydrocacbon đối với các phản ứng phụ không mong muốn, như phản ứng tạo ra than cốc. Tùy ý, thành phần sinh nhiệt có thể xúc tác sự chuyển hóa của hydrocacbon thành sản phẩm hoặc hỗn hợp sản phẩm mong muốn.

Cho mục đích mô tả sáng chế một cách chi tiết, các cải tiến đối với quy trình loại hydro Houdry tuần hoàn sử dụng lò phản ứng tầng cố định sẽ được sử dụng làm một phương án. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được cải biến mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế để thực hiện chức năng theo cách sáng tạo trong các quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt, tuần hoàn khác.

Cho mục đích mô tả sáng chế, nhưng không nhằm mục đích giới hạn sáng chế thông qua phần mô tả này, tầng xúc tác cố định về cơ bản được chia thành ba phần - khu vực cửa vào của tầng, khu vực giữa của tầng, khu vực cửa ra của tầng. Như tên gọi, khu vực cửa vào là khu vực (trong ba khu vực) gần nhất (đối với dòng chất lỏng trong lò phản ứng) với cửa vào và khu vực cửa ra là khu vực (trong ba khu vực) gần nhất với cửa ra của lò phản ứng. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng khu vực cửa vào thậm chí không cần bao gồm cửa vào của lò phản ứng, mặc dù theo một số phương án nhất định nó có thể bao gồm. Tương tự, khu vực cửa ra thậm chí không cần bao gồm cửa ra của lò phản ứng, mặc dù theo một số phương án nhất định nó có thể bao gồm. Khu vực giữa của tầng được bố trí giữa khu vực cửa vào và khu vực cửa ra (đối với dòng chất lỏng trong lò phản ứng), tiếp xúc nhiệt với mỗi khu vực này. Khu vực giữa có thể được bố trí, ví dụ, ngay giữa khu vực cửa vào và khu vực cửa ra, không có các khu vực xen kẽ của tầng xúc tác. Theo một số phương án nhất định, khu vực cửa vào được bố trí dưới khu vực giữa, khu vực giữa được bố trí dưới khu vực cửa ra (ví dụ, dưới dạng các lớp ở đáy của thể tích lò phản ứng). Ví dụ, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng ba khu vực của tầng xúc tác có thể được xác định bởi các lớp của chế phẩm xúc tác.

Như được mô tả trên đây, đối với mỗi khu vực cửa vào và cửa ra của tầng xúc tác, thành phần xúc tác được kết hợp với thành phần trợ để sử dụng trong khu vực cửa vào và cửa ra của tầng; và thành phần xúc tác được kết hợp với thành phần sinh nhiệt, tùy ý với thành phần trợ, được sử dụng trong khu vực giữa của tầng. Mặc dù để thuận tiện cho mục đích mô tả, cần phải hiểu rằng có thể có một vài thay đổi đối với hỗn hợp thành phần của tầng xúc tác cố định. Ví dụ, khi tầng xúc tác được chia thành ba khu vực, nó có thể được chia sao cho (a) mỗi khu vực trong ba khu vực này có thể tích gần bằng nhau, hoặc (b) khu vực giữa có thể lớn hơn một phần ba tổng thể tích chất xúc tác, hoặc (c) khu vực giữa có thể nhỏ hơn một phần ba tổng thể tích chất xúc tác, hoặc (d) khu vực cửa vào và khu vực cửa ra có thể có thể tích không bằng nhau, hoặc (e) tổ hợp bất kỳ của nó. Tất nhiên, theo các phương án khác, ba khu vực của tầng

có kích thước khác nhau. Theo một số phương án nhất định, khu vực cửa vào có thể có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 1% thể tích đến 65% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác. Tương tự, khu vực cửa ra có thể có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 0% thể tích đến 65% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác. Khu vực giữa của tầng có thể có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 5% thể tích đến 80% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác. Theo một số phương án cụ thể nhất định, khu vực cửa vào của tầng có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 20% thể tích đến 50% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác và khu vực giữa của tầng có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 20% thể tích đến 80% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác. Theo các phương án cụ thể khác, khu vực cửa vào của tầng có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 5% thể tích đến 50% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác, khu vực giữa của tầng có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 30% thể tích đến 80% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác, và khu vực cửa ra có mặt ở thể tích nằm trong khoảng từ 0% thể tích đến 50% thể tích của tổng thể tích của tầng xúc tác.

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng có thể sử dụng thành phần xúc tác giống nhau trong chế phẩm xúc tác thứ nhất, thứ hai và thứ ba. Theo các phương án khác, có thể sử dụng các thành phần xúc tác khác nhau. Ví dụ, có thể sử dụng các thành phần xúc tác khác nhau trong cả ba chế phẩm xúc tác. Theo cách khác, có thể sử dụng thành phần xúc tác giống nhau trong chế phẩm xúc tác thứ nhất và thứ hai; thứ nhất và thứ ba; hoặc thứ hai và thứ ba và có thể sử dụng thành phần xúc tác khác trong chế phẩm xúc tác còn lại.

Tương tự, có thể sử dụng thành phần trợ giống nhau trong chế phẩm xúc tác thứ nhất, thứ hai (nếu có mặt) và thứ ba. Theo các phương án khác, có thể sử dụng các thành phần trợ khác nhau. Ví dụ, có thể sử dụng các thành phần trợ khác nhau trong cả ba chế phẩm xúc tác. Theo cách khác, có thể sử dụng thành phần trợ giống nhau trong chế phẩm xúc tác thứ nhất và thứ hai; thứ nhất và thứ ba; hoặc thứ hai và thứ ba và có thể sử dụng thành phần trợ khác trong chế phẩm xúc tác còn lại.

Theo một số phương án nhất định, chế phẩm xúc tác thứ nhất về cơ bản giống như chế phẩm xúc tác thứ ba, chẳng hạn, và chế phẩm xúc tác thứ hai về cơ bản khác với chế phẩm xúc tác thứ nhất và chế phẩm xúc tác thứ ba.

Trong mỗi chế phẩm xúc tác, thành phần xúc tác có thể là chất xúc tác bất kỳ thích hợp để sử dụng trong phản ứng loại hydro, như chất xúc tác Catofin® có sẵn từ Clariant Corporation, Charlotte, NC. Ví dụ, chất xúc tác Catofin® 300 là chất xúc tác loại hydro crôm oxit, được sản xuất trên nền mang alumin, chứa từ 17% trọng lượng đến 22% trọng lượng Cr_2O_3 .

Theo các phương án khác, thành phần xúc tác chứa, được đặt trên nền mang alumin, crôm oxit (ví dụ, Cr_2O_3) với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 25% trọng lượng, và, tùy ý, kali oxit với lượng lên đến 5% trọng lượng. Theo các phương án khác nữa, thành phần xúc tác là chất xúc tác bất kỳ được mô tả trong Patent Mỹ số 5,108,973 hoặc trong Công bố đơn quốc tế số 02/068119.

Tất nhiên, các thành phần xúc tác khác có thể được sử dụng, như sẽ rõ ràng với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Như đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, thành phần xúc tác nhìn chung có một hoặc nhiều thành phần hoạt tính được phân tán trên chất mang hoặc nền mang hoặc được trộn với chất mang hoặc nền mang. Nền mang làm tăng diện tích bề mặt của chất xúc tác. Một số chế phẩm đối với chất xúc tác loại hydro đã được chỉ ra trong tình trạng kỹ thuật, như chất xúc tác được chỉ ra trong Patent Mỹ số 3,488,402 (cấp cho Michaels et al.). Chất xúc tác '402 chứa “alumin, magie oxit, hoặc hỗn hợp của chúng, được xúc tiến với lên đến 40% oxit của kim loại” thuộc Nhóm 4, Nhóm 5 hoặc Nhóm 6. (Thuật ngữ “Nhóm 4”, “Nhóm 5” và “Nhóm 6” chỉ số quy cách IUPAC mới đối với Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Danh pháp khác, đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, bao gồm ký hiệu IUPAC cũ “Nhóm IVA,” “Nhóm VA” và “Nhóm VI-A”, một cách tương ứng, và kiểu đánh số theo Dịch vụ tóm tắt hóa chất là “Nhóm IVB,” “Nhóm VB” và “Nhóm VI-B”, một cách tương ứng.) Chất mang được đề xuất cho chất xúc tác loại hydro bao gồm nhôm oxit, alumin, alumin monohydrat, alumin trihydrat, alumin-silic oxit, alumin chuyển tiếp, alpha-alumin, silic oxit,

silicat, aluminat, hydrotalxit nung, zeolit và hỗn hợp của chúng. Theo sáng chế, chất xúc tác có thể được điều chế bằng phương pháp chuẩn bất kỳ đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như được nêu trong Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20040092391.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thành phần sinh nhiệt là nguyên liệu có thể sinh nhiệt trong điều kiện phản ứng khử, nhưng gần như trơ với phản ứng chuyển hóa hydrocacbon thành sản phẩm không mong muốn hoặc trơ với phản ứng phụ không mong muốn. Thành phần sinh nhiệt chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, ytri, scandi, mangan, sắt, coban, niken, bạc, bitmut và hỗn hợp của chúng. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng thành phần sinh nhiệt có thể có mặt ở dạng kim loại hoặc ở dạng oxit kim loại hóa trị thấp, tùy thuộc vào yếu tố được áp dụng sau khi khử. Nhìn chung, sau bước tái sinh, thành phần sinh nhiệt có thể có mặt ở dạng oxit kim loại. Chất mang nêu làm ví dụ cho thành phần sinh nhiệt bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các nhôm oxit hoặc hydroxit khác nhau như nhôm trihydroxit, boehmit, giả boehmit, gibsit, bayerit, alumin chuyển tiếp hoặc alpha-alumin, silic oxit/alumin, silic oxit, silicat, aluminat như canxi aluminat hoặc bari hexaluminat, hydrotalxit nung, zeolit, kẽm oxit, magie oxit và hỗn hợp của chúng. Tùy ý, thành phần sinh nhiệt có thể còn chứa chất trợ xúc tác, như kiềm, kim loại kiềm thổ, lithi, natri, kali, rubidi, xesi, beryli, magie, canxi, stronti, ziricon, bari và hỗn hợp của chúng (tức là, ở trạng thái đã bị oxy hóa, ví dụ, ở dạng oxit).

Kim loại chứa từ 1% trọng lượng đến 100% trọng lượng tổng thành phần sinh nhiệt. Theo một phương án, kim loại chứa từ 2% trọng lượng đến 40% trọng lượng của tổng thành phần sinh nhiệt. Theo phương án khác, lượng kim loại nằm trong khoảng từ 5% trọng lượng đến 10% trọng lượng tổng thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ, theo một số phương án nhất định, thành phần sinh nhiệt bao gồm, được đặt trên chất mang, đồng oxit (ví dụ, CuO) với lượng nằm trong khoảng từ 3% trọng lượng đến 20% trọng lượng (ví dụ, 5 đến 15% trọng lượng); tùy ý,

mangan oxit (ví dụ, MnO_2) với lượng lên đến 5% trọng lượng (ví dụ, lên đến 2% trọng lượng). Chất mang có thể là, ví dụ, alumin (ví dụ, alpha-alumin hoặc gama-alumin), canxi aluminat, boehmit alumin, hoặc hỗn hợp của canxi oxit và boehmit alumin.

Lượng thành phần sinh nhiệt được bổ sung vào tầng xúc tác ở khu vực cụ thể bất kỳ phải được xác định bởi lượng nhiệt cần phải được thay thế trong quy trình trong toàn bộ tầng xúc tác. Nhiệt được sinh ra bởi thành phần sinh nhiệt có thể, ví dụ, ít hơn nhiệt được tiêu thụ bởi phản ứng chủ yếu trong mỗi phần của tầng xúc tác. Theo một số phương án mong muốn nhất định, tổng nhiệt được sinh ra bởi thành phần sinh nhiệt trong bước khử và nhiệt được sinh ra trong quá trình tái sinh là ít hơn so với nhiệt được tiêu thụ bởi quá trình khử nguyên liệu hydrocacbon. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ xác định được lượng thành phần sinh nhiệt mong muốn thông qua các thử nghiệm thông thường, ví dụ, sử dụng phép tính toán nhiệt động, sự mô phỏng lò phản ứng, và phản ứng thử. Thành phần sinh nhiệt tốt hơn là có mặt trong khu vực giữa của tầng xúc tác với lượng ít nhất 10% tổng khối lượng của tầng xúc tác trong đó. Ví dụ, lượng thành phần sinh nhiệt trong khu vực giữa của tầng xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 10% trọng lượng đến 60% trọng lượng, 20% trọng lượng đến 70% trọng lượng, hoặc 30% trọng lượng đến 60% trọng lượng.

Thành phần sinh nhiệt có thể được điều chế về cơ bản theo các phương pháp giống như các phương pháp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để điều chế chất xúc tác được đỡ trên nền mang. Ví dụ, thành phần sinh nhiệt có thể được điều chế bằng cách kết tủa chất mang với kim loại, hoặc bằng cách tẩm chất mang thứ hai với kim loại. Chất trợ xúc tác có thể còn được bổ sung kim loại, hoặc theo cách khác có thể được bổ sung vào thành phần thứ hai thông qua các phương pháp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để bổ sung chất trợ xúc tác. Các chế phẩm đại diện của các thành phần sinh nhiệt được mô tả dưới đây.

Theo một số phương án nhất định, thành phần sinh nhiệt gần như không có hoạt tính xúc tác sự chuyển hóa thu nhiệt (ví dụ, loại hydro) của nguyên liệu hydrocacbon (ví dụ, ít hơn 20% hoặc thậm chí ít hơn 10% hoạt tính xúc tác của thành phần xúc tác). Theo một số phương án nhất định (ví dụ, khi thành phần xúc tác bao gồm crôm oxit), thành phần sinh nhiệt về cơ bản không có crôm.

Trước khi nạp vào lò phản ứng, thành phần xúc tác có thể được trộn vật lý với thành phần trợ, như đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thành phần trợ này có thể là nguyên liệu bất kỳ, hoặc hỗn hợp của các nguyên liệu, mà không có hoạt tính xúc tác đối với phản ứng chuyển hóa thu nhiệt và phản ứng phụ không mong muốn bất kỳ, nhưng không có khả năng sản sinh nhiệt trong giai đoạn bất kỳ của quy trình. Mong muốn là, thành phần trợ có tỷ trọng cao và nhiệt dung cao. Thành phần trợ thường được sử dụng là nguyên liệu alpha-alumin dạng hạt có cỡ hạt tương tự cỡ hạt của thành phần xúc tác thứ nhất được đỡ trên nền mang. Ngoài ra, như đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tỷ lệ thể tích giữa thành phần trợ và thành phần xúc tác tùy thuộc vào nhiều yếu tố bao gồm, nhưng không giới hạn ở, loại nguyên liệu hydrocacbon được sử dụng trong quá trình chuyển hóa thu nhiệt. Đối với các quy trình được mô tả trong bản mô tả này, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể điều chỉnh tỷ lệ thể tích giữa thành phần trợ và thành phần xúc tác. Ví dụ, tỷ lệ thể tích của thành phần trợ so với thành phần xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 3:1 đến 1:3, ví dụ, hoặc nằm trong khoảng từ 2:1 đến 1:2.

Tất nhiên, theo các phương án khác, chế phẩm xúc tác thứ nhất và/hoặc chế phẩm xúc tác thứ ba (nếu có mặt) không bao gồm thành phần trợ.

Quy trình cải tiến theo sáng chế được dự định để sử dụng trong quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt, tuần hoàn bất kỳ (ví dụ, loại hydro) trong ứng dụng tầng cố định. Các chế phẩm xúc tác khác nhau có thể được điều chế bằng cách trộn vật lý thành phần xúc tác với nguyên liệu trợ và/hoặc thành phần sinh nhiệt. Ban đầu, lượng mong muốn của thành phần xúc tác và cấu hình tầng mong muốn được xác định. Sau đó, thành phần xúc tác được chia thành các lượng xác định và được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt hoặc với

nguyên liệu trơ hoặc với hỗn hợp của thành phần sinh nhiệt và nguyên liệu trơ. Hỗn hợp sau đó được nạp vào lò phản ứng cho mỗi cấu hình tầng mong muốn (ví dụ, trong các lớp).

Quy trình theo sáng chế nhìn chung tuân theo quy trình loại hydro Houdry điển hình, ví dụ như được mô tả trong Patent Mỹ số 2,419,997. Các khía cạnh bổ sung của quy trình này được mô tả trong patent Mỹ số 7,622,623 và 7,973,207.

Theo một phương án, quy trình theo sáng chế như được mô tả trong bản mô tả này bao gồm các bước:

- a) cung cấp lò phản ứng có tầng xúc tác như được mô tả trên đây;
- b) khử tầng xúc tác sao cho thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai sinh ra nhiệt, nhiệt này chuyển vào chế phẩm xúc tác thứ nhất (ví dụ, vào thành phần trơ của nó) và chế phẩm xúc tác thứ ba (ví dụ, vào thành phần trơ của nó); và
- c) cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác để tạo ra hydrocacbon đã được loại hydro;
- d) tùy ý, làm sạch tầng xúc tác (ví dụ, bằng hơi); và
- e) tái sinh tầng xúc tác bằng cách cho tầng xúc tác tiếp xúc với không khí, trong đó tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với tổng nguyên liệu hydrocacbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 2.

Theo phương án khác, quy trình theo sáng chế như được mô tả trong bản mô tả này bao gồm các bước:

- a) cung cấp lò phản ứng có tầng xúc tác như được mô tả trên đây;
- b) khử tầng xúc tác sao cho thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai sinh ra nhiệt, nhiệt này chuyển vào chế phẩm xúc tác thứ nhất (ví dụ, vào thành phần trơ của nó) và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba (ví dụ, vào thành phần trơ của nó); và

c) cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác để tạo ra hydrocacbon đã được loại hydro, và trong đó nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc với tầng xúc tác ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,5 atm (0,10 đến 1,52 MPa). Phương án này có thể còn bao gồm bước:

d) tùy ý, làm sạch tầng xúc tác (ví dụ, bằng hơi); và

e) tái sinh tầng xúc tác bằng cách cho tầng xúc tác tiếp xúc với không khí, trong đó tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với tổng hydrocacbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 2.

Trong các quy trình như được mô tả trong bản mô tả này, bước khử có thể thực hiện hai chức năng. Thứ nhất, bước khử có thể khử thành phần xúc tác để đặt nó trong điều kiện để loại hydro của hydrocacbon. Thứ hai, và có tính quyết định, bước khử có thể làm cho thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai sinh ra nhiệt, nhiệt này chuyển vào chế phẩm xúc tác thứ nhất (ví dụ, vào thành phần trợ của nó) và chế phẩm xúc tác thứ ba (ví dụ, vào thành phần trợ của nó), nhờ đó làm nóng chúng. (Tất nhiên, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng nhiệt được tạo ra cũng sẽ làm nóng chế phẩm xúc tác thứ hai.) Ví dụ, theo một số phương án nhất định, bước khử làm tăng nhiệt độ của chất xúc tác thứ nhất và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba ít nhất 5°C, ít nhất 10°C, ít nhất 15°C, ít nhất 20°C, ít nhất 25°C, hoặc thậm chí ít nhất 30°C. Theo một số phương án nhất định, bước khử làm tăng nhiệt độ của chế phẩm xúc tác thứ hai ít nhất 5°C, ít nhất 10°C, ít nhất 15°C, ít nhất 20°C, ít nhất 25°C, hoặc thậm chí ít nhất 30°C. Theo các phương án nhất định như vậy, sự tăng nhiệt độ là lên đến 150°C, lên đến 100°C, hoặc lên đến 50°C. Bước khử có thể được thực hiện, ví dụ, bằng hydro.

Sau khi khử, nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc với tầng xúc tác, nhờ đó loại hydro nguyên liệu này. Vì tầng xúc tác về cơ bản đã được gia nhiệt sơ bộ bởi thành phần sinh nhiệt, thành phần xúc tác chứng tỏ sự chuyển hóa được cải tiến so với tầng lò phản ứng không bao gồm thành phần sinh nhiệt. Theo phương án được ưu tiên, thành phần sinh nhiệt được chọn sao cho không

quan sát thấy ảnh hưởng có hại đáng kể đến độ chọn lọc đối với phản ứng chuyển hóa hydrocacbon.

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng sau mỗi chu kỳ hydrocacbon, tầng xúc tác có thể được làm sạch để loại bỏ sản phẩm phản ứng và hydrocacbon chưa được phản ứng ra khỏi đó. Tầng xúc tác có thể được làm sạch, ví dụ, sử dụng hơi. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng sau khi tái sinh, kỹ thuật làm sạch thông thường có thể được sử dụng để điều chế tầng xúc tác để khử ở phần bắt đầu của mỗi chu kỳ.

Sau khi chuyển hóa thu nhiệt (và sau bước làm sạch bất kỳ), tầng xúc tác được tái sinh, ví dụ, bằng cách oxy hóa bằng không khí nóng (ví dụ, nằm trong khoảng từ 600°C đến 800°C, ví dụ, khoảng 720°C. Trong quá trình tái sinh, dòng không khí nóng từ cửa vào của tầng xúc tác đến cửa ra còn gia nhiệt thêm tầng xúc tác và loại bỏ than cốc lắng trên chất xúc tác trong bước loại hydro. Bước tái sinh cung cấp nhiệt cho tầng xúc tác, cả bởi sự truyền nhiệt từ không khí và sự đốt cháy than cốc lắng trên chất xúc tác. Trong bước tái sinh, thành phần sinh nhiệt cũng có thể tạo ra nhiệt bổ sung, ví dụ, thông qua sự oxy hóa kim loại của thành phần sinh nhiệt thành oxit kim loại. Ví dụ, theo một số phương án nhất định, bước tái sinh làm tăng nhiệt độ của chế phẩm xúc tác thứ nhất và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba ít nhất 5°C, ít nhất 10°C, ít nhất 15°C, ít nhất 20°C, ít nhất 25°C, hoặc thậm chí ít nhất 30°C. Theo một số phương án nhất định, bước tái sinh làm tăng nhiệt độ của chế phẩm xúc tác thứ hai ít nhất 5°C, ít nhất 10°C, ít nhất 15°C, ít nhất 20°C, ít nhất 25°C, hoặc thậm chí ít nhất 30°C. Theo các phương án nhất định như vậy, sự tăng nhiệt độ là lên đến 150°C, lên đến 100°C, hoặc lên đến 50°C. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các kỹ thuật tái sinh thông thường có thể được sử dụng để điều chế tầng xúc tác để khử ở phần bắt đầu của mỗi chu kỳ.

Tuy nhiên, đáng chú ý là, vì bước khử cũng cung cấp nhiệt cho tầng xúc tác, yêu cầu đối với không khí nóng trong bước tái sinh có thể được làm giảm

một cách đáng kể, và do đó, các quy trình có thể vận hành ở tỷ lệ không khí so với hydrocarbon thấp hơn, tiết kiệm chi phí và tăng hiệu quả của quy trình.

Như quy trình loại hydro thông thường, quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện theo cách tuần hoàn. Do đó, theo một số phương án nhất định, các quy trình như được mô tả trong bản mô tả này còn bao gồm lặp lại bước b) đến bước e) như được mô tả trên đây ít nhất một lần (ví dụ, ít nhất 3 lần, ít nhất 5 lần, ít nhất 10 lần, ít nhất 100 lần, ít nhất 1000 lần, hoặc thậm chí ít nhất 10.000 lần, ít nhất 20.000 lần, hoặc ít nhất 40.000 lần) đối với lượng nạp cụ thể của chất xúc tác. Theo một số phương án, quy trình theo sáng chế có thể được lặp lại đến 80.000 lần giữa các lần nạp lại các chất xúc tác.

Các tác giả sáng chế đã xác định được rằng, các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được thực hiện thuận lợi ở tỷ lệ không khí/hydrocarbon tương đối thấp. Do đó, các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được thực hiện với chi phí năng lượng thấp hơn đáng kể tính theo mỗi đơn vị sản phẩm được loại hydro thu được. Ví dụ, theo một số phương án nhất định, tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với tổng nguyên liệu hydrocarbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 2. Theo một phương án, quy trình như được mô tả trên đây vận hành ở tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với nguyên liệu hydrocarbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 3. Theo các phương án nhất định như vậy, tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với hydrocarbon nằm trong khoảng từ 6 đến 2, hoặc nằm trong khoảng từ 6 đến 3, 6 đến 3,2, hoặc nằm trong khoảng từ 6 đến 3,5, hoặc nằm trong khoảng từ 5,8 đến 3,7, hoặc nằm trong khoảng từ 6 đến 3,9, hoặc nằm trong khoảng từ 5,8 đến 3,9, hoặc nằm trong khoảng từ 4,9 đến 3,9, hoặc nằm trong khoảng từ 4,5 đến 3,5, hoặc nằm trong khoảng từ 4,3 đến 3,6, hoặc nằm trong khoảng từ 4,0 đến 3,8, hoặc khoảng 4,0, hoặc khoảng 3,9, hoặc khoảng 3,8.

Các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được thực hiện ở nhiều áp suất và nhiệt độ khác nhau. Các tác giả sáng chế đã xác định được rằng, các quy trình có thể được thực hiện thuận lợi ở áp suất gần áp suất khí

quyền, nhờ đó làm giảm chi phí năng lượng tính theo mỗi đơn vị sản phẩm được loại hydro thu được. Ví dụ, theo một số phương án nhất định, áp suất của bước cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1 atm đến 1,5 atm (0,10 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,2 atm đến 1,5 atm (0,20 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,3 atm đến 1,5 atm (0,30 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,4 atm đến 1,5 atm (0,41 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,5 atm đến 1,5 atm (0,51 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,6 atm đến 1,5 atm (0,61 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,7 atm đến 1,5 atm (0,71 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,8 atm đến 1,5 atm (0,81 MPa đến 1,52 MPa), hoặc 0,9 atm đến 1,5 atm (0,91 MPa đến 1,52 MPa), 0,1 atm đến 1 atm (0,10 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,2 atm đến 1 atm (0,20 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,3 atm đến 1 atm (0,30 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,4 atm đến 1 atm (0,41 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,5 atm đến 1 atm (0,51 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,6 atm đến 1 atm (0,61 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,7 atm đến 1 atm (0,71 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,8 atm đến 1 atm (0,81 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 1 atm đến 1,5 atm (1,1 MPa đến 1,52 MPa). Ví dụ, theo các phương án khác, áp suất của bước cho nguyên liệu hydrocacbon và không khí tiếp xúc với tầng xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1 atm đến 1,3 atm (0,10 MPa đến 1,32 MPa), hoặc 0,2 atm đến 1,3 atm (0,20 MPa đến 1,32 MPa), hoặc 0,5 atm đến 1,3 atm (0,51 MPa đến 1,32 MPa), hoặc 0,7 atm đến 1,3 atm (0,71 MPa đến 1,32 MPa), hoặc 0,8 atm đến 1,2 atm (0,81 MPa đến 1,21 MPa), hoặc 0,7 atm đến 1,1 atm (0,71 MPa đến 1,11 MPa), hoặc 0,7 atm đến 1 atm (0,71 MPa đến 1,1 MPa), hoặc 0,8 atm đến 1,3 atm (0,81 MPa đến 1,32 MPa), 0,8 atm đến 1,2 atm (0,81 MPa đến 1,21 MPa), 0,8 atm đến 1,1 atm (0,81 MPa đến 1,11 MPa), hoặc 0,8 atm đến 1 atm (0,81 MPa đến 1,01 MPa). Theo các phương án khác, áp suất của bước cho nguyên liệu hydrocacbon và không khí tiếp xúc với tầng xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1 atm đến 1 atm (0,10 MPa đến 1,01 MPa), hoặc 0,2 atm đến 1 atm (0,20 MPa đến 1,01 MPa), hoặc 0,3 atm đến 1 atm (0,30 MPa đến 1,01 MPa), hoặc 0,3 atm đến 0,8 atm (0,30 MPa đến 0,81 MPa), hoặc 0,3 atm đến 0,7 atm (0,31 MPa đến 0,71 MPa), hoặc 0,4 atm đến 1 atm (0,41 MPa đến 1,01 MPa), hoặc 0,4 atm đến 0,7 atm (0,41 MPa đến 0,71 MPa), 0,4 atm đến 0,6 atm (0,41 MPa đến 0,61 MPa), hoặc khoảng 0,5 atm (0,51 MPa). Theo

một phương án cụ thể, áp suất của bước cho nguyên liệu hydrocacbon và không khí tiếp xúc với tầng xúc tác là khoảng 1 atm (1,01 MPa).

Theo một số phương án nhất định, không khí và nguyên liệu hydrocacbon là ở nhiệt độ đầu vào nằm trong khoảng từ 550°C đến 720°C. Theo một số phương án nhất định, nhiệt độ đầu vào của nguyên liệu hydrocacbon nằm trong khoảng từ 580°C đến 700°C, hoặc nằm trong khoảng từ 580°C đến 680°C, hoặc nằm trong khoảng từ 580°C đến 640°C, hoặc nằm trong khoảng từ 580°C đến 620°C, hoặc nằm trong khoảng từ 600°C đến 680°C, hoặc nằm trong khoảng từ 620°C đến 680°C, hoặc nằm trong khoảng từ 620°C đến 650°C, hoặc nằm trong khoảng từ 600°C đến 620°C, hoặc nằm trong khoảng từ 600°C đến 610°C, hoặc khoảng 600°C, hoặc khoảng 610°C, hoặc khoảng 620°C, hoặc khoảng 640°C, hoặc khoảng 660°C. Theo một số phương án khác, nhiệt độ đầu vào của không khí nằm trong khoảng từ 600°C đến 680°C, hoặc nằm trong khoảng từ 620°C đến 680°C, hoặc nằm trong khoảng từ 620°C đến 650°C, hoặc nằm trong khoảng từ 600°C đến 620°C, hoặc nằm trong khoảng từ 600°C đến 610°C, hoặc khoảng 600°C, hoặc khoảng 610°C, hoặc khoảng 620°C, hoặc khoảng 640°C, hoặc khoảng 660°C. Tất nhiên, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng theo một số phương án và ứng dụng nhất định, nhiệt độ và áp suất có thể khác với nhiệt độ và áp suất được nêu cụ thể trong bản mô tả này.

Các quy trình được mô tả trong bản mô tả này có thể được thực hiện ở nhiều tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ (LHSV) khác nhau. Theo một số phương án, bước cho nguyên liệu hydrocacbon phản ứng với tầng xúc tác là ở tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ nằm trong khoảng từ 0,5 giờ⁻¹ đến 15 giờ⁻¹. Ví dụ, theo một số phương án, tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ là nằm trong khoảng từ 0,5 giờ⁻¹ đến 10 giờ⁻¹, 0,5 giờ⁻¹ đến 5 giờ⁻¹, 0,5 giờ⁻¹ đến 3 giờ⁻¹, 0,7 giờ⁻¹ đến 3 giờ⁻¹, 1 giờ⁻¹ đến 3 giờ⁻¹, hoặc 1 đến 2 giờ⁻¹. Theo một số phương án nhất định, tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ là nằm trong khoảng từ 1,2 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹. Theo các phương án khác, tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ là nằm trong khoảng từ 1,3 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹, hoặc nằm trong khoảng

từ 1,4 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹, hoặc nằm trong khoảng từ 1,6 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹, hoặc nằm trong khoảng từ 1,7 giờ⁻¹ đến 1,8 giờ⁻¹. Theo một phương án, tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ là khoảng 1,8 giờ⁻¹. Tất nhiên, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng theo một số phương án và ứng dụng nhất định, giá trị tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ có thể khác với các giá trị được nêu cụ thể trong bản mô tả này.

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các hydrocacbon khác nhau có thể được chuyển hóa trong quy trình theo sáng chế. Ví dụ, theo một số phương án nhất định, nguyên liệu hydrocacbon bao gồm một hoặc nhiều (ví dụ, một) hydrocacbon được chọn từ etan, propan, butan, hoặc iso-butan. Theo một số phương án, nguyên liệu hydrocacbon là propan. Theo các phương án khác, nguyên liệu hydrocacbon là iso-butan. Theo các phương án khác, nguyên liệu hydrocacbon là parafin.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương pháp theo sáng chế được minh họa thêm bằng các ví dụ sau đây.

Nguyên liệu:

Chất xúc tác 1: Thành phần xúc tác thứ nhất được bán dưới tên chất xúc tác CATOFIN® 300 (crôm oxit chiếm khoảng 19% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác) và có sẵn từ Clariant Corporation, Charlotte, NC được sử dụng trong thiết bị loại hydro có quy mô thương mại trong 180 ngày. Sau đó, chất xúc tác CATOFIN® 300 được bán lâu năm trên thị trường được trộn vật lý với alpha-alumin trơ, với tỷ lệ 57% thể tích chất xúc tác / 43% thể tích alpha-alumin trơ.

Lượng nạp lò phản ứng: 100% thể tích nguyên liệu CATOFIN® 300 - alpha-alumin được nạp.

Chất xúc tác 2: Thành phần sinh nhiệt thứ hai được điều chế như nêu trong Ví dụ E (dưới đây). Sau đó, chất xúc tác CATOFIN® 300 được bán lâu

nằm trên thị trường được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt thứ hai với tỷ lệ 57% thể tích thành phần thứ nhất / 43% thể tích thành phần sinh nhiệt thứ hai để tạo ra Nguyên liệu sinh nhiệt (HGM).

Lượng nạp lò phản ứng: khoảng 33% thể tích hỗn hợp CATOFIN® 300 - alpha-alumin được nạp gần cửa ra của lò phản ứng đoạn nhiệt dòng xuôi, sau đó khoảng 33% thể tích hỗn hợp HGM/chất xúc tác được nạp vào khu vực giữa của lò phản ứng, sau đó khoảng 33% thể tích hỗn hợp CATOFIN® 300 - alpha-alumin được nạp gần cửa vào.

Thử nghiệm hiệu quả:

Các hỗn hợp chất xúc tác được đánh giá mức chuyển hóa của propan thành propylen trong lò phản ứng đoạn nhiệt dòng xuôi. Propan và không khí được cấp vào lò phản ứng qua cửa vào và propylen được thu hồi từ cửa ra. Lò phản ứng được vận hành theo kiểu chu kỳ thông thường đối với các quy trình Houdry với thời gian của các chu kỳ là 60 giây khử bằng hydro, 540 giây loại hydro, 60 giây hút chân không, 540 giây tái sinh-gia nhiệt lại-oxi hóa, và 60 giây hút chân không. Lò phản ứng được vận hành ở áp suất khí quyển trong bước tái sinh của chu kỳ. Việc vận hành theo chu kỳ này được lặp lại 300 lần.

Ví dụ 1 (so sánh)

Chất xúc tác 1 (2382 g CATOFIN® 300 / 2200 cc α -Al₂O₃ trơ) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 1:

Bảng 1

Các điều kiện quy trình					
LHSV, giờ ⁻¹	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	1200	1200	1200	1200	1200
Tỷ lệ không khí so với hydrocacbon	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	540	560	580	600	600
Nhiệt độ đầu vào của hydrocacbon, °C	540	560	580	600	620

Hiệu quả					
Mức chuyển hóa propan, %	17,96	22,73	27,1	31,6	37,6
Độ chọn lọc propylen, %	81,5	83,77	85,4	86,5	86,7
Hiệu suất thu propylen, g/giờ	176	228	278	328	391

Ví dụ 2 (so sánh)

Chất xúc tác 2 (2382 g CATOFIN® 300 / 1634 cc α -Al₂O₃ trơ / 564 g HGM) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 2:

Bảng 2

Các điều kiện quy trình					
LHSV, giờ ⁻¹	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	1200	1200	1200	1200	1200
Tỷ lệ không khí so với hydrocarbon	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	540	560	580	600	600
Nhiệt độ đầu vào của hydrocarbon, °C	540	560	580	600	620
Hiệu quả					
Mức chuyển hóa propan, %	43,4	50,64	53,6	60,6	64,9
Độ chọn lọc propylen, %	87,5	87,4	87,2	86,2	83,5
Hiệu suất thu propylen, g/giờ	456	531	561	627	650

Ví dụ 3

Chất xúc tác 2 (2382 g CATOFIN® 300 / 1634 cc α -Al₂O₃ trơ / 564 g HGM) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 3:

Bảng 3

Các điều kiện quy trình				
LHSV, giờ ⁻¹	1,01	1,26	1,46	1,8
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	1200	1512	1740	2160
Dòng không khí, L/giờ	8400	8400	8400	8400
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)
Nhiệt độ đầu vào của hydrocacbon, °C	600	600	600	600
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	600	600	600	600
Tỷ lệ không khí so với hydrocacbon	7,1	5,63	4,86	3,9
Hiệu quả				
Mức chuyển hóa propan, %	59,1	52,5	46,9	40,3
Độ chọn lọc propylen, %	86,2	88,3	89,2	90,2
Hiệu suất propylen, g/giờ	611	701	728	785

Ví dụ 4 (so sánh)

Chất xúc tác 1 (2382 g CATOFIN® 300 / 2200 cc α -Al₂O₃ trơ) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 4:

Bảng 4

Các điều kiện quy trình				
LHSV, giờ ⁻¹	1,01	1,01	1,01	1,01
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	1200	1200	1200	1200
Dòng không khí, L/giờ	8400	8400	8400	8400
Tỷ lệ không khí so với hydrocacbon	7,1	7,1	7,1	7,1
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)
Nhiệt độ đầu vào của hydrocacbon, °C	600	600	600	600
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	600	620	640	660
Hiệu quả				
Mức chuyển hóa propan, %	31,6	37,6	42,6	49,2

Độ chọn lọc propylen, %	86,5	86,7	86,9	86,2
Hiệu suất thu propylen, g/giờ	328	391	444	509

Ví dụ 5

Chất xúc tác 2 (2382 g CATOFIN® 300 / 1634 cc α -Al₂O₃ trơ / 564 g HGM) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 5:

Bảng 5

Các điều kiện quy trình				
LHSV, giờ ⁻¹	1,8	1,8	1,8	1,8
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	2160	2160	2160	2160
Dòng không khí, L/giờ	8400	8400	8400	8400
Tỷ lệ không khí so với hydrocacbon	3,9	3,9	3,9	3,9
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)	0,5 (0,51)
Nhiệt độ đầu vào của hydrocacbon, °C	600	600	600	600
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	600	620	640	660
Hiệu quả				
Mức chuyển hóa propan, %	40,3	42,5	45,7	48,5
Độ chọn lọc propylen, %	90,2	90,2	90	89,3
Hiệu suất thu propylen, g/giờ	785	828	888	936

Ví dụ 6

Chất xúc tác 2 (2382 g CATOFIN® 300 / 1634 cc α -Al₂O₃ trơ / 564 g HGM) được sử dụng. Các điều kiện và kết quả của quy trình được thể hiện trong Bảng 6:

Bảng 6

Các điều kiện quy trình				
LHSV, giờ ⁻¹	1,8	1,8	1,8	1,8
Tốc độ dòng khí propan, g/giờ	2160	2160	2160	2160
Dòng không khí, L/giờ	8400	8400	8400	8400
Tỷ lệ không khí so với hydrocarbon	3,9	3,9	3,9	3,9
Áp suất loại hydro, atm (MPa)	1 (1,01)	1 (1,01)	1 (1,01)	1 (1,01)
Nhiệt độ của không khí đi vào, °C	600	600	600	600
Nhiệt độ đầu vào của hydrocarbon, °C	620	640	660	680
Hiệu quả				
Mức chuyển hóa propan, %	41,7	44,2	47,9	50,7
Độ chọn lọc propylen, %	88	87,7	86,4	85,9
Hiệu suất thu propylen, g/giờ	793	837	894	941

Điều chế các nguyên liệu bổ sung

Các phần dưới đây đưa ra nhiều cách điều chế các nguyên liệu bổ sung có thể hữu ích trong việc thực hành sáng chế.

Ví dụ A

Thành phần xúc tác được bán dưới tên thương mại là chất xúc tác Catofin® 300 và có sẵn từ Clariant Corporation được sử dụng trong thiết bị loại hydro có quy mô thương mại trong 180 ngày. Chất xúc tác này có nồng độ crôm oxit bằng khoảng 19% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác.

Ví dụ B

Chất xúc tác loại hydro crom/kali oxit/gama-alumin có cỡ hạt trung bình khoảng 75 μm được điều chế. Chất xúc tác này có nồng độ crom oxit bằng 17,5% trọng lượng và nồng độ kali oxit bằng 1,0% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác.

Ví dụ C

Thành phần sinh nhiệt được điều chế như sau: nền mang alpha-alumin được tắm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat, sau đó, nền mang đã được tắm này được làm khô ở nhiệt độ 120°C tiếp theo nung ở nhiệt độ 750°C trong môi trường không khí-hơi. Thành phần sinh nhiệt có nồng độ CuO khoảng 11% trọng lượng tính theo trọng lượng của thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ D

Thành phần sinh nhiệt được điều chế như sau: canxi-aluminat (Ca-aluminat) được vê viên thành các viên tròn khoảng 3,5 mm, Ca-aluminat sau đó được nung ở nhiệt độ khoảng 1300°C trong khoảng 10 giờ, nguyên liệu đã được nung sau đó được tắm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat và mangan nitrat, và nguyên liệu đã được tắm được làm khô trong khoảng 4 giờ ở nhiệt độ khoảng 250°C sau đó là nung ở nhiệt độ từ khoảng 500°C trong khoảng 5 giờ. Thành phần sinh nhiệt thứ hai có nồng độ CuO khoảng 11% trọng lượng và nồng độ MnO₂ khoảng 0,5% trọng lượng tính theo trọng lượng của thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ E

Thành phần sinh nhiệt được điều chế như sau: boehmit alumin được trộn với canxi oxit và hỗn hợp được tạo hạt dạng cầu để tạo ra các viên tròn đường kính 6 mm, các viên tròn này được làm khô ở nhiệt độ 120°C và sau đó được nung ở nhiệt độ 1300°C, các viên tròn có hàm lượng CaO cuối cùng bằng 18% trọng lượng. Nguyên liệu được tạo hạt dạng cầu đã nung được tắm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat và mangan nitrat, và nguyên liệu đã được tắm được làm khô ở nhiệt độ khoảng 250°C sau đó là nung trong không khí ở nhiệt độ 1400°C. Thành phần sinh nhiệt có nồng độ CuO khoảng 11% trọng lượng và

nồng độ MnO_2 khoảng 0,5% trọng lượng tính theo trọng lượng của thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ F

Thành phần sinh nhiệt được điều chế như sau: alumin trihydrat (gibsit) được vê viên thành các viên tròn khoảng 5 mm, gibsit sau đó được nung ở nhiệt độ khoảng 550°C trong khoảng 4 giờ, nguyên liệu đã được nung sau đó được tắm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat, và nguyên liệu đã được tắm được làm khô trong khoảng 4 giờ ở nhiệt độ khoảng 250°C sau đó là nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 500°C đến 1400°C . Thành phần sinh nhiệt có nồng độ CuO khoảng 11% trọng lượng và nồng độ MnO_2 khoảng 0,5% trọng lượng tính theo trọng lượng của thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ G

Thành phần sinh nhiệt được điều chế theo sáng chế như sau: nền mang gama-alumin có cỡ hạt trung bình khoảng 75 μm được tắm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat và mangan nitrat, nguyên liệu đã được tắm sau đó được làm khô ở nhiệt độ khoảng 250°C sau đó là nung trong không khí ở nhiệt độ 750°C . Thành phần sinh nhiệt có nồng độ CuO khoảng 8% trọng lượng và nồng độ MnO_2 khoảng 0,4% trọng lượng tính theo trọng lượng của thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ H

Thành phần xúc tác của Ví dụ A được trộn vật lý với thành phần trợ, alpha-alumin, với tỷ lệ 55% thể tích thành phần thứ nhất/45% thể tích alpha-alumin.

Ví dụ I

Thành phần xúc tác của Ví dụ A được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt của Ví dụ E với tỷ lệ 55% thể tích thành phần xúc tác/45% thể tích thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ J

Thành phần xúc tác của Ví dụ B được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt của Ví dụ G với tỷ lệ 80% thể tích thành phần xúc tác/20% thể tích thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ K

Thành phần xúc tác của chất xúc tác Catofin® 300 mới được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt của Ví dụ F với tỷ lệ 55% thể tích thành phần thứ nhất/45% thể tích thành phần sinh nhiệt.

Ví dụ L

Thành phần xúc tác của chất xúc tác Catofin® 300 mới được tẩm dung dịch bão hòa chứa đồng nitrat, và chất xúc tác gốc crôm đã được tẩm đồng được làm khô ở nhiệt độ 120°C và được nung ở nhiệt độ 750°C trong môi trường không khí-hơi. Chất xúc tác được tẩm đồng có nồng độ crôm oxit bằng 17,5% trọng lượng và nồng độ đồng oxit bằng 11% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác.

Ví dụ M

Thành phần xúc tác được điều chế theo Ví dụ 1 của WO 02/068119. Chất xúc tác được điều chế bằng cách kết hợp 860 g boehmit alumin, 800 g đồng hydroxit cacbonat, 120 g bari axetat, 100 g CrO₃, 700 g NH₄HCO₃, và 250 g nước khử ion trong thiết bị trộn Eirich. Các hạt có đường kính khoảng 3 mm được tạo ra và được làm khô ở nhiệt độ 120°C trong 8 giờ và được nung trong lò ở nhiệt độ 650°C trong 10 giờ. Chất xúc tác được tẩm đồng có nồng độ crôm oxit bằng 45% trọng lượng và nồng độ đồng oxit bằng 40% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác.

Ví dụ N

Chất xúc tác đã biết trong tình trạng kỹ thuật được điều chế theo Ví dụ 1 của Patent Mỹ số 5,108,973. Chất xúc tác được điều chế bằng cách trộn lẫn 763,8 g alumin sol (chứa 7,51% Al₂O₃) và 89,3 g crôm nitrat hexahydrat trong thiết bị trộn lẫn một galông cho đến khi các chất rắn được hòa tan. Đồng nitrat hexahydrat (116,3 g) được hòa tan trong 200 mL nước DI và được bổ sung vào

thiết bị trộn lẫn. Sau đó, 61,8 mol axit boric được hòa tan trong 350 mL nước khử ion âm và cũng được bổ sung vào thiết bị trộn lẫn. Hỗn hợp được trộn lẫn trong hai phút nữa cho đến khi hỗn hợp trở nên đồng nhất và có màu xanh sẫm. Sau đó, 700 ml amoni hydroxit 20% trong dung dịch metanol được bổ sung để tạo ra gel đặc. Gel này được đặt trên khay nhựa để làm khô và được làm khô trong 4 giờ ở nhiệt độ 180°C, và sau đó được nung theo trình tự sau: 25°C trong 2 giờ, 175°C trong 12 giờ, 400°C trong 4 giờ, 830°C trong 8 giờ, 830°C trong 4 giờ, 250°C trong 3 giờ và sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Nguyên liệu đã được nung được đóng viên để tạo ra các hạt có đường kính 3 mm. Chất xúc tác được tẩm đồng có nồng độ crôm oxit bằng 19% trọng lượng và nồng độ đồng oxit bằng 25% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng chất xúc tác.

Ví dụ so sánh

Các ví dụ so sánh sau cung cấp cho người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này các hướng dẫn bổ sung để thực hành các quy trình được mô tả trong bản mô tả này.

Ví dụ O và P

Các hỗn hợp chất xúc tác được thử nghiệm về sự chuyển hóa của propan thành propylen trong lò phản ứng đoạn nhiệt dòng xuôi có thể tích tăng xúc tác khoảng 3600 cc. Propan được cấp vào lò phản ứng qua cửa vào và propylen được thu hồi từ cửa ra. Quy trình được tiến hành ở tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ bằng 1,0, với nhiệt độ propan nằm trong khoảng từ 540°C đến 600°C và nhiệt độ không khí nằm trong khoảng từ 540°C đến 620°C, và ở tỷ lệ theo trọng lượng của không khí so với hydrocacbon bằng 7,1. Lò phản ứng được vận hành theo kiểu chu kỳ thông thường đối với các quy trình Houdry với thời gian của chu kỳ là 60 giây khử bằng hydro, 540 giây loại hydro, 60 giây hút chân không, 540 giây tái sinh-gia nhiệt lại-oxy hóa, và 60 giây hút chân không. Lò phản ứng được vận hành ở áp suất bằng 0,5 atm (0,51 MPa) trong bước loại hydro của chu kỳ và ở áp suất khí quyển trong bước tái sinh của chu kỳ. Việc vận hành theo chu kỳ này được lặp lại 300 lần.

Ví dụ O

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ H.

Ví dụ P

Lượng nạp lò phản ứng- khoảng 35% thể tích của nguyên liệu từ Ví dụ H được nạp gần cửa ra của lò phản ứng đoạn nhiệt dòng xuôi, sau đó khoảng 30% thể tích của nguyên liệu từ Ví dụ I được nạp vào khu vực giữa của lò phản ứng, sau đó khoảng 35% thể tích của nguyên liệu từ Ví dụ H được nạp gần cửa vào.

BẢNG 7

Đặc tính hoạt động của các chất xúc tác
trong quy trình loại hydro của propan
(Lò phản ứng tầng cố định đoạn nhiệt)

	Ví dụ O	Ví dụ P
Các thành phần của tầng (% thể tích)	100% Ví dụ H	35% Ví dụ H/30% Ví dụ I/35% Ví dụ H
Thành phần sinh nhiệt	không có	đồng oxit/ mangan oxit/ Ca-aluminat
Nhiệt độ đầu vào của propan T = 540°C		
Mức chuyển hóa propan: [% trọng lượng]	18,3	45,1
Độ chọn lọc propan: [% trọng lượng]	83,3	87,0
Nhiệt độ trung bình của tầng (°C)	523,5	551,2
Nhiệt độ đầu vào của propan T = 560°C		
Mức chuyển hóa propan: [% trọng lượng]	22,3	50,5
Độ chọn lọc propan: [% trọng lượng]	83,8	87,0
Nhiệt độ trung bình của tầng (°C)	534,3	561,4
Nhiệt độ đầu vào của propan T = 580°C		
Mức chuyển hóa propan: [% trọng lượng]	27,4	54,5
Độ chọn lọc propan: [% trọng lượng]	86,7	87,4
Nhiệt độ trung bình của tầng (°C)	541,9	572,9
Nhiệt độ đầu vào của propan T = 600°C		
Mức chuyển hóa propan: [% trọng lượng]	31,8	60,1
Độ chọn lọc propan: [% trọng lượng]	86,3	85,3
Nhiệt độ trung bình của tầng (°C)	550,0	579,8
Profin nhiệt độ	FIG. 1	FIG. 2

Ví dụ Q và R

Các hỗn hợp chất xúc tác được thử nghiệm về sự chuyển hóa của isobutan thành isobutylen trong lò phản ứng tầng sôi giả đoạn nhiệt có thể tích tầng xúc tác khoảng 75 cc. Isobutan và không khí được cấp vào lò phản ứng

qua cửa vào và isobutylene được thu hồi từ cửa ra. Quy trình được tiến hành ở tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ bằng -3,34, với nhiệt độ isobutan và nhiệt độ không khí nằm trong khoảng từ 550°C đến 590°C, và ở tỷ lệ theo trọng lượng của không khí so với hydrocacbon bằng 3,5. Lò phản ứng được vận hành theo kiểu chu kỳ với thời gian của chu kỳ là 60 giây khử bằng hydro, 540 giây loại hydro, 60 giây sục nitơ, 540 giây oxy hóa, và 60 giây sục nitơ. Lò phản ứng được vận hành ở áp suất khí quyển trong cả bước loại hydro và bước tái sinh của chu kỳ. Việc vận hành theo chu kỳ này được lặp lại 30 lần.

Ví dụ Q

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ B.

Ví dụ R

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ J.

BẢNG 8

Đặc tính hoạt động của các chất xúc tác trong quy trình loại hydro của isobutan (Lò phản ứng tầng sôi giả đoạn nhiệt)

	Ví dụ Q	Ví dụ R
Các thành phần (% thể tích)	100% Ví dụ B	100% Ví dụ J
Thành phần sinh nhiệt	không có	đồng oxit/ mangan oxit/ gama-alumin
Nhiệt độ đầu vào của isobutan T = 550°C		
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	34,2	42,6
Độ chọn lọc isobutan: [% trọng lượng]	89,5	91,2
Nhiệt độ đầu vào của isobutan T = 570°C		
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	40,1	46,7
Độ chọn lọc isobutan: [% trọng lượng]	86,6	90,3
Nhiệt độ đầu vào của isobutan T = 590°C		
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	47,0	53,2
Độ chọn lọc isobutan: [% trọng lượng]	84,8	87,5

Ví dụ S-V

Các hỗn hợp chất xúc tác được thử nghiệm trong lò phản ứng tầng cố định đẳng nhiệt có thể tích tầng xúc tác khoảng 30 cc về sự chuyển hóa của isobutan thành isobutylen. Isobutan và không khí được cấp vào lò phản ứng qua cửa vào và isobutylen được thu hồi từ cửa ra. Phản ứng loại hydro được tiến hành ở nhiệt độ bằng 537°C, 567°C và 593°C và ở tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ (LHSV) bằng -2/giờ.

Ví dụ S

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ K.

Ví dụ T

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ L.

Ví dụ U

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ M.

Ví dụ V

Lượng nạp lò phản ứng- 100% thể tích hỗn hợp chất xúc tác của Ví dụ N.

BẢNG 9

Đặc tính hoạt động của các chất xúc tác
trong quy trình loại hydro của isobutan

(Lò phản ứng tầng cố định đẳng nhiệt)

	Ví dụ S	Ví dụ T	Ví dụ U	Ví dụ V
Các thành phần (% thể tích)	Ví dụ K	Ví dụ L	Ví dụ M	Ví dụ N
Thành phần sinh nhiệt	đồng oxit/ α -alumin	không có	không có	không có
Nhiệt độ phản ứng $T = 537^{\circ}\text{C}$				
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	55,1	17,9	1,9	7,7
Độ chọn lọc isobutylen: [% trọng lượng]	92,3	89,2	33,9	55,7
Hiệu suất isobutylen: [% trọng lượng]	50,9	15,9	0,6	4,0
Nhiệt độ phản ứng $T = 567^{\circ}\text{C}$				
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	64,8	23,4	2,1	9,8
Độ chọn lọc isobutylen: [% trọng lượng]	88,2	86,7	29,2	52,6
Hiệu suất isobutylen: [% trọng lượng]	57,2	20,3	0,6	5,2
Nhiệt độ phản ứng $T = 593^{\circ}\text{C}$				
Mức chuyển hóa isobutan: [% trọng lượng]	77,3	32,8	3,5	15,7
Độ chọn lọc isobutylen: [% trọng lượng]	81,5	81,1	30,6	47,3
Hiệu suất isobutylen: [% trọng lượng]	63,0	26,5	1,1	7,4

FIG. 1 và 2 lần lượt thể hiện profin nhiệt độ trong tầng xúc tác đối với ví dụ O và P. Như được chứng tỏ bởi các hình vẽ này, khi thành phần sinh nhiệt được bao gồm trong tầng xúc tác cố định trong quy trình loại hydro Houdry, nhiệt độ tầng xúc tác là đồng đều hơn trong toàn bộ tầng. Không có thành phần sinh nhiệt, sự dao động nhiệt độ ở khu vực cửa vào bao gồm phạm vi khoảng 75°C trong khi sự dao động nhiệt độ ở khu vực cửa ra bao gồm phạm vi chỉ khoảng 5°C . Ngoài ra, nhiệt độ ở khu vực cửa ra của tầng vẫn ở khoảng 560°C - nhiệt độ thấp hơn so với mong muốn để có đặc tính chuyển hóa tối ưu từ chất xúc tác. Với thành phần sinh nhiệt, cả khu vực cửa vào và cửa ra của tầng trải qua sự dao động nhiệt độ trong quá trình diễn biến của quy trình tuần hoàn là

khoảng 45°C, nhưng nhiệt độ trung bình ở khu vực cửa vào là khoảng 580°C trong khi đó nhiệt độ trung bình ở khu vực cửa ra là khoảng 625°C, tạo ra hiệu quả tổng thể lớn hơn đối với chất xúc tác. Như được thể hiện trong Bảng 7, điều này được hiểu là sự chuyển hóa đặc biệt cao hơn mà không ảnh hưởng đến độ chọn lọc.

Tương tự, như được thể hiện trong Bảng 8, sự cải tiến tốc độ chuyển hóa cũng được thấy khi thành phần sinh nhiệt thứ hai được sử dụng trong hệ thống tầng sôi. Mặc dù sự tăng tốc độ chuyển hóa không quan trọng trong ứng dụng tầng sôi như trong ứng dụng tầng cố định, ứng dụng tầng sôi chứng tỏ sự tăng có định hướng độ chọn lọc ngoài sự tăng tốc độ chuyển hóa, cho thấy rằng quy trình tổng thể hiệu quả hơn so với tầng xúc tác không bao gồm thành phần sinh nhiệt đã biết trong tình trạng kỹ thuật.

Ngạc nhiên là, như được chỉ ra bởi kết quả trong Bảng 9, khi đồng được kết hợp với crôm trong chế phẩm xúc tác loại hydro (Ví dụ T), sự chuyển hóa và hiệu suất từ quy trình loại hydro trong thiết bị đẳng nhiệt thấp hơn một cách đáng kể so với khi đồng có mặt trong tầng xúc tác dưới dạng thành phần riêng biệt với nhưng được trộn vật lý với chất xúc tác loại hydro crôm oxit (Ví dụ S). Việc sử dụng nồng độ cao hơn của crôm oxit và/hoặc đồng oxit (Ví dụ U và V) không làm thay đổi các phát hiện tổng thể này.

Tiên liệu được rằng các quy trình chuyển hóa hydrocacbon thu nhiệt, tuần hoàn cải tiến được đưa ra trong bản mô tả này có thể được sử dụng trong quy trình bất kỳ liên quan đến các phản ứng thu nhiệt trong đó sự kiểm soát nhiệt độ trong tầng xúc tác được mong muốn. Các quy trình như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, loại hydro parafin tầng cố định. Trong các quy trình này, chất xúc tác và chất xúc tác được kết hợp với nguyên liệu sinh nhiệt có thể được sắp thành từng lớp hoặc được trộn đồng nhất. Tương tự, tiên liệu được rằng hỗn hợp của chất xúc tác đặc hiệu với phản ứng được kết hợp với thành phần sinh nhiệt thứ hai có thể được sử dụng trong quy trình bất kỳ trong đó sự kiểm soát nhiệt độ trong tầng xúc tác được mong muốn. Cần phải hiểu rằng thành phần của chất xúc tác và các điều kiện xử lý cụ thể có thể thay đổi mà

không vượt quá phạm vi của sáng chế như nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chuyển hóa thu nhiệt nguyên liệu hydrocacbon, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) cung cấp lò phản ứng có tầng xúc tác, tầng xúc tác này có khu vực cửa vào, khu vực giữa và tùy ý khu vực cửa ra, trong đó:

khu vực cửa vào của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ nhất được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ nhất này chứa thành phần xúc tác tùy ý được trộn vật lý với thành phần phân tử,

khu vực giữa của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ hai được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ hai này chứa thành phần xúc tác được trộn vật lý với thành phần sinh nhiệt, và

khu vực cửa ra, nếu có mặt, của tầng xúc tác có chế phẩm xúc tác thứ ba được đặt trong đó, chế phẩm xúc tác thứ ba này chứa thành phần xúc tác tùy ý được trộn vật lý với thành phần phân tử,

trong đó khu vực giữa của tầng xúc tác tiếp xúc nhiệt với khu vực cửa vào của tầng xúc tác và, nếu có mặt, khu vực cửa ra của tầng xúc tác;

b) khử tầng xúc tác trong đó thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai sinh ra nhiệt, nhiệt này chuyển vào chế phẩm xúc tác thứ nhất và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba; sau đó:

c) cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với tầng xúc tác để tạo ra hydrocacbon đã được loại hydro; sau đó:

d) tùy ý, làm sạch tầng xúc tác; và

e) tái sinh tầng xúc tác bằng cách cho tầng xúc tác tiếp xúc với không khí,

trong đó tỷ lệ theo trọng lượng của không khí trong bước tái sinh so với tổng nguyên liệu hydrocacbon nằm trong khoảng từ 6,5 đến 2, và

trong đó thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, ytri, scandi, mangan, sắt, coban, niken, bạc, bitmut và hỗn hợp của chúng ở dạng kim loại hoặc oxit kim loại.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ theo trọng lượng của không khí so với tổng hydrocarbon nằm trong khoảng từ 5,8 đến 3,7.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó áp suất của bước cho nguyên liệu hydrocarbon và không khí tiếp xúc với tầng xúc tác nằm trong khoảng từ 0,7 atm đến 1,5 atm (0,71 MPa đến 1,52 MPa).

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ đầu vào của không khí và hydrocarbon nằm trong khoảng từ 550°C đến 720°C.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước cho nguyên liệu hydrocarbon và không khí tiếp xúc với tầng xúc tác được thực hiện ở tốc độ thể tích dòng lỏng theo giờ nằm trong khoảng từ 0,5 giờ⁻¹ đến 15 giờ⁻¹.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần xúc tác của mỗi chế phẩm xúc tác thứ nhất, chế phẩm xúc tác thứ hai và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba chứa, được đặt trên nền mang alumin, crôm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 25% trọng lượng, và, tùy ý, kali oxit với lượng lên đến 5% trọng lượng.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần xúc tác của mỗi chế phẩm xúc tác thứ nhất, chế phẩm xúc tác thứ hai và, nếu có mặt, chế phẩm xúc tác thứ ba chứa, được đặt trên nền mang alumin, Cr₂O₃ với lượng nằm trong khoảng từ 17% trọng lượng đến 22% trọng lượng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần sinh nhiệt của chế phẩm xúc tác thứ hai chứa kim loại ở dạng oxit được chọn từ nhóm bao gồm đồng, ytri, scandi, mangan, sắt, coban, niken, bạc, bitmut và hỗn hợp của chúng, được mang trên chất mang.

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó kim loại ở dạng oxit được cung cấp với lượng nằm trong khoảng từ 2% trọng lượng đến 40% trọng lượng của tổng trọng lượng thành phần sinh nhiệt.

10. Quy trình theo điểm 8, trong đó chất mang được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, nhôm hydroxit, nhôm trihydroxit, boehmit, giả boehmit, gibsit, bayerit, alumin chuyển tiếp, alpha-alumin, gama-alumin, silic oxit/alumin, silic oxit, silicat, aluminat, canxi aluminat, bari hexaluminat, hydrotalxit nung, zeolit, kẽm oxit, magie oxit và hỗn hợp của chúng.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần sinh nhiệt chứa, được đặt trên chất mang, đồng oxit với lượng nằm trong khoảng từ 3% trọng lượng đến 20% trọng lượng; và, tùy ý, mangan oxit với lượng lên đến 5% trọng lượng.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước khử tăng xúc tác bao gồm xử lý tăng xúc tác bằng hydro.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước khử làm tăng nhiệt độ của chế phẩm xúc tác thứ nhất ít nhất 15°C.
14. Quy trình theo điểm 1, trong đó thành phần sinh nhiệt không có hoạt tính xúc tác quá trình chuyển hóa thu nhiệt của nguyên liệu hydrocacbon.
15. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:
- f) lặp lại bước b) đến bước e) ít nhất năm lần.

Fig. 1

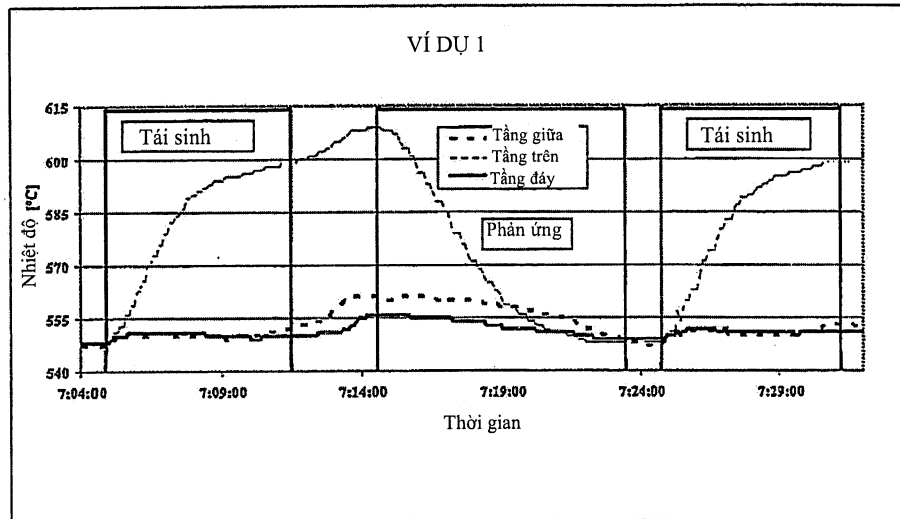


Fig. 2

