



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0025290

(51)^{2016.01} **B01J 8/00**; B01J 38/04; B01J 8/04; B01J 8/02; B01J 23/26 (13) **B**

(21) 1-2015-02376

(22) 12/03/2014

(86) PCT/US2014/024075 12/03/2014

(87) WO 2014/159543 02/10/2014

(30) 61/781,531 14/03/2013 US

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/01/2016 334A

(73) CLARIANT CORPORATION (US)

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

(72) FRIDMAN, Vladimir (RU); PANDITRAO, Sunil S. (IN).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP TẮT BÌNH PHẢN ỨNG LOẠI HYDRO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro có lớp xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom vận hành ở nhiệt độ cao thứ nhất bao gồm việc làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ nhất đến nhiệt độ cao thứ hai thấp hơn nhiệt độ cao thứ nhất, loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất, đưa khí khử vào lớp xúc tác, làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ hai từ nhiệt độ cao thứ hai xuống nhiệt độ cao thứ ba, loại bỏ khí khử, làm lạnh lớp xúc tác xuống nhiệt độ cao thứ tư, và đưa không khí vào để làm lạnh lớp xúc tác xuống nhiệt độ môi trường, bằng cách đó bình phản ứng loại hydro được tắt. Khí làm lạnh thứ hai có thể là giống như, hoặc khác với, khí khử. Ngoài ra, khí khử có thể được làm sạch ra khỏi bình phản ứng bằng khí làm lạnh thứ ba.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tắt bình phản loại hydro có lớp xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro có lớp xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom, trong đó sau khi tắt bình phản ứng, ít nhất một số, và tốt hơn là phần lớn, crom là ở trạng thái oxy hóa khử.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hydrocacbon chưa no, ví dụ các olefin, có thể thu được bằng cách loại hydro của alkan bằng chất xúc tác để tạo ra sản phẩm hữu ích hơn và có giá trị hơn so với chất phản ứng. Các olefin là các nguyên liệu cho nhiều quy trình mà tạo ra các sản phẩm có giá trị ngày càng tăng trong quá trình polyme hóa. Sự loại hydro của các alkan bằng chất xúc tác là phương pháp chọn lọc để tạo ra các alken và được thương mại hóa vào những năm 1930.

Một quy trình loại hydro bằng chất xúc tác như vậy là quy trình CATOFIN®, quy trình này sản xuất các alken, ví dụ isobutylen, propylen và các amylen, từ các alkan, ví dụ isobutan, propan và các isopentan một cách tương ứng. Quy trình CATOFIN® là quy trình loại hydro bằng xúc tác phổ biến nhất được dùng để sản xuất propen, nguyên liệu tiền chất đối với polypropylen. Một quy trình loại hydro khác nữa là quy trình CATADIENE®, quy trình này để loại hydro của hydrocacbon có 4 đến 5 nguyên tử cacbon bằng chất xúc tác để tạo ra các diolefin, tức là các dien, có số nguyên tử cacbon như nhau. Các quy trình CATOFIN® và CATADIENE® sử dụng chất xúc tác crom có nền trong một loạt các bình phản ứng có lớp xúc tác cố định đoạn nhiệt trong chu trình vận hành với các chu kỳ loại hydro và tái sinh luân phiên nhanh chóng. Các quy trình loại hydro có xúc tác sử dụng các chất xúc tác crom có nền được biết trong lĩnh vực. Các quy trình này thường sử dụng chu trình tái tạo ở nhiệt độ cao.

Các chất xúc tác được sử dụng để loại hydro của các hydrocacbon nhẹ thường bao gồm crom oxit mang trên bề mặt của chất mang nhôm oxit, tức là các chất xúc tác crom-nhôm oxit. Các quy trình sử dụng các chất xúc tác crom có nền như các chất xúc

tác crom oxit-nhôm oxit ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) đã được biết rõ và đã được mô tả trong tài liệu kỹ thuật cũng như trong một số bằng sáng chế.

Bằng sáng chế Mỹ số 4071439 mô tả phương pháp ngừng loại bỏ lưu huỳnh bằng hydro.

Các chất xúc tác loại hydro đã được sử dụng sau khi sử dụng thời gian dài trong vài chu trình loại hydro và tái sinh luân phiên. Chất xúc tác đã được sử dụng cần phải loại bỏ khỏi bình phản ứng và thay thế bằng chất xúc tác mới. Được ưu tiên là ít nhất một số và tốt hơn là phần lớn crom trong chất xúc tác đã được sử dụng là ở trạng thái oxy hóa khử khi chất xúc tác đã được sử dụng được loại bỏ khỏi bình phản ứng. Chủ đơn đã bắt ngờ phát hiện ra phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro, phương pháp này tạo ra ít nhất một số và tốt hơn là phần lớn crom trong chất xúc tác đã được sử dụng là ở trạng thái oxy hóa khử.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro có lớp xúc tác có chất xúc tác chứa crom vận hành ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 bao gồm việc làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ nhất đến nhiệt độ cao thứ hai T_2 thấp hơn T_1 , loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất ra khỏi lớp xúc tác, xử lý lớp xúc tác bằng khí khử để đưa crom trong chất xúc tác đến trạng thái oxy hóa khử, làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ hai từ nhiệt độ cao thứ hai T_2 đến nhiệt độ cao thứ ba T_3 thấp hơn T_2 , loại bỏ khí khử khỏi lớp xúc tác, làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ ba từ nhiệt độ cao thứ ba T_3 đến nhiệt độ cao thứ tư T_4 thấp hơn T_3 , và làm lạnh lớp xúc tác đến nhiệt độ môi trường T_{amb} , bằng cách đó bình phản ứng loại hydro được tắt và chất xúc tác đã được sử dụng có thể được loại bỏ. Có lợi là, khi hoàn thành phương pháp của sáng chế, ít nhất một số, và tốt hơn là phần lớn, crom trong chất xúc tác chứa crom sẽ ở trạng thái oxy hóa khử.

Khí khử tốt hơn là được đưa vào sau khi chất xúc tác này được đưa từ nhiệt độ cao thứ nhất T_1 đến nhiệt độ cao thứ hai T_2 , đưa chất xúc tác đến trạng thái oxy hóa khử mong muốn. Theo một phương án, khí khử và khí làm lạnh thứ hai là khí giống nhau. Theo một phương án khác nữa, khí khử và khí làm lạnh thứ hai là các khí khác nhau.

Khí khử tốt hơn là được làm sạch khỏi lớp xúc tác sau khi chất xúc tác đạt đến trạng thái oxy hóa mong muốn. Nếu khí làm lạnh thứ hai khác với khí khử, thì khí làm lạnh thứ hai có thể dùng làm môi trường làm sạch khí khử. Mặt khác, khí làm lạnh thứ ba có thể dùng làm môi trường làm sạch khí khử.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhìn chung, sáng chế đề cập đến phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro được dùng để sản xuất các olefin và các di-olefin nhẹ từ các alkan nhẹ, bình phản ứng này có lớp xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom, ở điều kiện đó phương pháp tắt theo sáng chế, ít nhất một số, và tốt hơn là một phần lớn crom trong lớp xúc tác là ở trạng thái oxy hóa khử.

Một phương án minh họa của phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro này bọc tầng xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom, có lớp xúc tác hoạt động ở nhiệt độ cao thứ nhất trong các điều kiện loại hydro tiêu chuẩn, bao gồm:

- (a) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ nhất từ nhiệt độ cao thứ nhất xuống nhiệt độ cao thứ hai thấp hơn nhiệt độ cao thứ nhất;
- (b) loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất khỏi lớp xúc tác trong khi duy trì lớp xúc tác ở nhiệt độ cao thứ hai nêu trên;
- (c) xử lý lớp xúc tác bằng khí khử trong khoảng thời gian đủ để gây ra sự khử hóa học của ít nhất một số crom trong chất xúc tác đến trạng thái oxy hóa khử;
- (d) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ hai từ nhiệt độ cao thứ hai xuống nhiệt độ cao thứ ba thấp hơn nhiệt độ cao thứ hai;
- (e) loại bỏ khí khử khỏi lớp xúc tác;
- (f) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ ba từ nhiệt độ cao thứ ba xuống nhiệt độ cao thứ tư thấp hơn nhiệt độ cao thứ ba; và
- (g) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ tư từ nhiệt độ cao thứ tư xuống nhiệt độ môi trường, khi đó bình phản ứng này được tắt, và trong đó ít nhất một số crom trong chất xúc tác là ở trạng thái oxy hóa khử.

Theo một phương án, khi hoàn thành phương pháp tắt này, trên 50% crom là ở trạng thái oxy hóa khử. Theo một phương án được ưu tiên, khi hoàn thành phương pháp tắt bình phản ứng này, ít nhất 75% crom là ở trạng thái oxy hóa khử. Theo một phương án được ưu tiên hơn, khi hoàn thành phương pháp tắt bình phản ứng này, ít nhất 90% crom là ở trạng thái oxy hóa khử. Theo một phương án được ưu tiên nhất, khi hoàn thành phương pháp tắt bình phản ứng này, ít nhất 99% crom là ở trạng thái oxy hóa khử.

Nhìn chung, hệ thống bình phản ứng loại hydro bao gồm bình phản ứng loại hydro có đường vào bình phản ứng để nhận nguyên liệu hydrocacbon, không khí, và khí khử, và hai đường ra bình phản ứng để xả các chất chảy ra của bình phản ứng, một đường ra bình phản ứng để xả hydrocacbon và khí khử và đường kia để xả không khí. Bình phản ứng loại hydro xác định vùng phản ứng loại hydro và có thể chứa các hạt chất xúc tác loại hydro mà thường được trộn với alpha-nhôm oxit trơ và được đóng gói cùng nhau để tạo thành lớp xúc tác loại hydro.

Trong quá trình vận hành, đưa nguyên liệu loại hydro vào bình phản ứng loại hydro, bình này được vận hành trong các điều kiện phản ứng loại hydro bằng chất xúc tác loại hydro ở nhiệt độ cao thứ nhất. Trong quá trình vận hành bình phản ứng loại hydro được hoạt động theo kiểu chu trình trong đó phân loại hydro của chu trình này tiếp theo là làm sạch bằng hơi trong khoảng thời gian đủ để làm sạch hydrocacbon ra khỏi bề mặt chất xúc tác. Chất xúc tác này sau đó được tái tạo bằng không khí tiếp theo là tạo chân không lớp xúc tác và sau đó khử chất xúc tác bằng khí khử. Tất cả các bước nêu trên được thực hiện ở nhiệt độ cao thứ nhất. Ngay khi sự khử hoàn thành, có thể bắt đầu một chu trình loại hydro mới.

Như được biết trong lĩnh vực, hệ thống bình phản ứng loại hydro có thể bao gồm một số bình phản ứng song song. Tùy thuộc vào quy mô và tốc độ sản xuất của hệ thống này, thông thường có từ ba đến mười bình phản ứng hoạt động theo kiểu chu trình, bằng cách đó một số bình phản ứng đồng thời được vận hành theo các bước trung gian của chu trình như sự khử, tạo chân không hoặc làm sạch bằng hơi nước, các bình phản ứng khác được vận hành trong bước loại hydro của chu trình này, trong khi

các bình phản ứng khác được tái tạo.

Trong quá trình hoạt động của bình phản ứng loại hydro của hydrocacbon, chất xúc tác, như Al-Cr, có thể dùng đến vài năm. Vì tính tăng của chất xúc tác giảm, cho nên cần phải dỡ chất xúc tác đã được sử dụng và thay nó bằng chất xúc tác mới. Việc tắt hệ thống bình phản ứng này thông thường cần quá trình làm lạnh chất xúc tác đã được sử dụng trước khi loại bỏ nó.

Theo sáng chế, phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro có lớp xúc tác bằng chất xúc tác chứa crom như được mô tả ở đây trong đó trong giai đoạn 1, bình phản ứng này được vận hành ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 , phương pháp này bao gồm các bước (a) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ nhất đến giai đoạn 2, trong đó lớp xúc tác là ở nhiệt độ cao thứ hai T_2 , (b) loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất khỏi lớp xúc tác trong khi duy trì lớp xúc tác ở nhiệt độ cao thứ hai nêu trên, (c) xử lý lớp xúc tác bằng khí khử trong khoảng thời gian đủ để gây ra sự khử hóa học của ít nhất một số crom trong chất xúc tác đến trạng thái oxy hóa khử, (d) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ hai từ nhiệt độ cao thứ hai T_2 đến giai đoạn 3 trong đó lớp xúc tác là ở nhiệt độ cao thứ ba T_3 , (e) loại bỏ khí khử ra khỏi lớp xúc tác, (f) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ ba từ nhiệt độ cao thứ ba T_3 đến giai đoạn 4, trong đó lớp xúc tác là ở nhiệt độ cao thứ tư T_4 , và (g) làm lạnh lớp xúc tác đến giai đoạn cuối cùng, trong đó lớp xúc tác là ở nhiệt độ môi trường T_{amb} , bằng cách đó bình phản ứng loại hydro bị tắt và chất xúc tác đã được sử dụng có thể được loại bỏ. Có lợi là, khi kết thúc phương pháp tắt bình phản ứng này, ít nhất một số, và tốt hơn là phần lớn, crom trong lớp xúc tác sẽ ở trạng thái oxy hóa khử.

Trong một phương án minh họa, trong một hoặc nhiều bước làm lạnh, tốc độ làm lạnh được khống chế sao cho tốc độ thay đổi nhiệt độ của chất xúc tác trong lớp này không quá 50°C trong một giờ, tốt hơn là không quá 20°C trong một giờ, và tốt hơn nữa là không quá 10°C trong một giờ. Theo một phương án được ưu tiên, trong từng bước làm lạnh, tốc độ thay đổi nhiệt độ của chất xúc tác trong lớp này không quá 50°C trong một giờ, tốt hơn là không quá 20°C trong một giờ, và tốt hơn nữa là không quá 10°C trong một giờ.

Trong một phương án minh họa, khi lớp xúc tác đang ở giai đoạn 1 và trước bước làm lạnh đầu tiên của lớp xúc tác đến nhiệt độ cao thứ hai T_2 , việc đưa nguyên liệu loại hydro vào bình phản ứng loại hydro ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 được chấm dứt và chất xúc tác ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 phải qua quy trình vận hành loại hydro-tái tạo tiêu chuẩn như được mô tả ở trên. Khi hoàn thành quy trình loại hydro-tái sinh, chất xúc tác loại hydro này là ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 mà gần giống với các điều kiện nhiệt độ của bình phản ứng ngay trước khi chấm dứt nạp nguyên liệu loại hydro và sự tái sinh cuối cùng, và một phần lớn crom trong chất xúc tác là ở trạng thái oxy hóa khử.

Nhiệt độ cao thứ nhất T_1 của lớp xúc tác loại hydro có thể nằm trong khoảng từ 500°C đến 800°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 525°C đến 750°C , và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 550°C đến 700°C .

Theo sáng chế, chất xúc tác loại hydro này ở nhiệt độ cao thứ nhất T_1 được làm lạnh bằng khí làm lạnh thứ nhất đến giai đoạn 2 được đặc trưng bằng nhiệt độ cao thứ hai T_2 . Nhiệt độ cao thứ hai T_2 thấp hơn nhiệt độ cao thứ nhất T_1 của lớp xúc tác loại hydro như được mô tả ở trên, và có thể nằm trong khoảng từ 300°C đến ngay dưới nhiệt độ cao thứ nhất, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 325°C đến 500°C , và tốt nhất là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 450°C .

Làm lạnh lớp xúc tác từ nhiệt độ cao thứ nhất T_1 xuống nhiệt độ cao thứ hai T_2 có thể được thực hiện bằng cách đưa khí làm lạnh thứ nhất ở nhiệt độ mong muốn qua đường vào. Theo một phương án, khí làm lạnh thứ nhất là không khí đi qua thiết bị gia nhiệt bằng không khí trước khi đi vào vùng phản ứng qua đường vào. Áp suất của khí làm lạnh thứ nhất trong bình phản ứng loại hydro có thể nằm trong khoảng từ dưới áp suất môi trường đến $0,28\text{MPa}$ (40 psi) hoặc lớn hơn. Nhiệt độ của thiết bị gia nhiệt bằng không khí có thể giảm từ từ ở tốc độ định trước, sao cho tốc độ thay đổi nhiệt độ của chất xúc tác trong lớp này không quá 50°C trong một giờ, tốt hơn là không quá khoảng 20°C trong một giờ, và tốt hơn nữa là không quá 10°C trong một giờ. Tốc độ thay đổi chậm dẫn đến làm lạnh từ từ xuống của lớp xúc tác loại hydro bên trong của bình phản ứng này trong khi tránh làm sốc nhiệt bình phản ứng loại hydro và thiết bị

gia nhiệt trước bằng không khí. Tiếp tục làm lạnh cho đến khi lớp xúc tác đạt đến nhiệt độ cao thứ hai mong muốn như được mô tả ở trên, như được đo bằng áp kế theo nhiệt độ của khí làm lạnh ở đường ra của bình phản ứng. Theo một số phương án của sáng chế, và tùy thuộc vào quy mô của bình phản ứng này, bước làm lạnh đầu tiên này có thể mất từ vài giờ đến vài ngày. Ngay khi đạt đến nhiệt độ cao thứ hai mong muốn T_2 , dòng khí làm lạnh thứ nhất được ngừng lại.

Sau khi kết thúc dòng khí làm lạnh thứ nhất và đạt đến giai đoạn 2, phần chính của khí làm lạnh thứ nhất còn lại được loại bỏ khỏi bình phản ứng. Việc loại bỏ này có thể đạt được bằng các phương pháp khác nhau. Theo một phương án, khí làm lạnh thứ nhất được loại bỏ bằng cách tạo chân không, với áp suất chân không là 0,5 atm hoặc thấp hơn là được ưu tiên. Theo một phương án khác nữa, khí làm lạnh thứ nhất được loại bỏ khỏi bình phản ứng bằng cách làm sạch bằng môi trường làm sạch không có không khí trong khoảng thời gian, mà có thể kéo dài từ mười giây đến vài phút, đủ để loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất. Tốt hơn là, việc loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất đủ để loại bỏ các vết khí làm lạnh thứ nhất ra khỏi lỗ chất xúc tác và ra khỏi bất kỳ lỗ nào trong bình phản ứng loại hydro. Nhiệt độ của môi trường làm sạch được duy trì ở nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ cao thứ hai T_2 để duy trì lớp xúc tác ở nhiệt độ cao thứ hai trong quá trình làm sạch. Sự lựa chọn môi trường làm sạch có thể tùy thuộc vào các yếu tố như tính khả dụng của môi trường này ở mỗi điểm của bình phản ứng và khả năng tương hợp của môi trường này với bình phản ứng và chất xúc tác. Hơi nước và nitơ, mỗi môi trường đều là môi trường làm sạch có thể chấp nhận được thường được sử dụng trong các trang thiết bị loại hydro, và do đó dường như là sẵn sàng để sử dụng. Khi hoàn thành việc làm sạch, việc đưa môi trường làm sạch vào được chấm dứt.

Sau khi làm sạch lần thứ nhất, lớp xúc tác được xử lý bằng khí khử trong khoảng thời gian đủ để gây ra sự khử của ít nhất một số crom trong lớp xúc tác từ trạng thái oxy hóa cao hơn đến trạng thái oxy hóa thấp hơn. Khi bắt đầu việc xử lý này, lớp xúc tác là ở nhiệt độ cao thứ hai T_2 , là nhiệt độ đủ cao để cho phép xảy ra phản ứng của khí khử với crom trong chất xúc tác. Sự lựa chọn khí khử sẽ phụ thuộc vào tính khả dụng của khí ở vị trí trong bình phản ứng và khả năng tương thích của khí

khử với bình phản ứng và chất xúc tác. Các khí khử thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, hydrocacbon loại hydro, như isobutan, propan, n-butan, propylen, khí tự nhiên, hydro được trộn với C₁-C₄ hydrocacbon, cacbon monoxit; và các hỗn hợp của bất kỳ trong số các khí nêu trên. Tiếp tục xử lý lớp xúc tác bằng khí khử cho đến khi đạt được mức khử mong muốn của crom trong lớp xúc tác.

Theo một phương án minh họa, khí khử có dung lượng nhiệt cho phép nó dùng làm khí làm lạnh thứ hai sao cho trong quá trình xử lý khí khử, nhiệt độ trong lớp xúc tác có thể được hạ thấp xuống từ nhiệt độ cao thứ hai T₂ của giai đoạn 2 đến nhiệt độ cao thứ ba T₃ của giai đoạn 3. Nếu khí khử không có dung lượng nhiệt để làm lạnh lớp xúc tác, thì sử dụng khí làm lạnh thứ hai riêng để đưa lớp xúc tác từ nhiệt độ cao thứ hai T₂ của giai đoạn 2 đến nhiệt độ cao thứ ba T₃ của giai đoạn 3. Theo một phương án, nhiệt độ cao thứ ba T₃ là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 155°C đến 320°C. Theo một phương án được ưu tiên, nhiệt độ cao thứ ba T₃ là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 230°C đến 320°C. Theo một phương án được ưu tiên hơn, nhiệt độ cao thứ ba T₃ là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 280°C đến 320°C.

Ngay khi sự khử crom đạt đến mức hoàn thành mong muốn và đạt đến nhiệt độ cao thứ ba T₃ của lớp xúc tác khi được xác định bằng dòng chảy ra của khí bình phản ứng, thì ngừng đưa khí khử vào. Nếu khí khử không dùng làm khí làm lạnh thứ hai, thì việc đưa khí khử sẽ được chấm dứt khi sự khử của crom đạt đến mức hoàn tất mong muốn, và sau đó khí làm lạnh thứ hai riêng sẽ được đưa vào cho đến khi đạt đến nhiệt độ cao thứ ba T₃ của lớp xúc tác khi được xác định bằng dòng chảy ra của khí bình phản ứng.

Nếu khí khử không dùng làm khí làm lạnh thứ hai, thì khí làm lạnh thứ hai có thể được chọn từ N₂, CO₂, hoặc propylen hoặc isobutylen, có thể có lợi là từng khí có thể được bảo quản ở vị trí ở trạng thái lỏng và được chuyển thành trạng thái khí khi đưa vào bình phản ứng.

Tiếp theo, khí khử được làm sạch từ bình phản ứng này. Nếu khí làm lạnh thứ hai khác với khí khử, thì khí làm lạnh thứ hai có thể dùng làm môi trường làm sạch. Nếu khí khử và khí làm lạnh thứ hai là cùng một khí, thì môi trường làm sạch khác có

thể được sử dụng để loại bỏ khí khử. Tốt hơn là môi trường làm sạch là trơ về mặt hóa học và một lần nữa có thể là hơi nước, nitơ, hoặc môi trường không phản ứng thích hợp khác, phụ thuộc vào tính khả dụng của môi trường này ở mỗi điểm của bình phản ứng và khả năng tương thích của môi trường với chất xúc tác. Môi trường làm sạch cho bước làm sạch khí khử cũng có thể có lợi để dùng làm khí làm lạnh thứ ba để làm lạnh chất xúc tác từ nhiệt độ cao thứ ba T_3 của giai đoạn 3 đến nhiệt độ cao thứ tư T_4 ở giai đoạn 4 tức là thấp hơn nhiệt độ cao thứ ba, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C . Thời gian cần để làm sạch và làm lạnh này sẽ tùy thuộc vào mức độ chênh lệch giữa nhiệt độ cao thứ ba và thứ tư. Khi đạt đến nhiệt độ cao thứ tư mong muốn T_4 , như được thể hiện bởi nhiệt độ của khí thoát ra, dòng khí của môi trường làm sạch /khí làm lạnh thứ ba được ngừng lại. Nhiệt độ cao thứ tư T_4 là đủ thấp để sao cho khí oxy bất kỳ mà sau đó được đưa vào bình phản ứng này sẽ không phản ứng với chất xúc tác để tái oxy hóa crom đã được khử trong chất xúc tác thành trạng thái oxy hóa cao hơn.

Sau khi khí khử đã được loại bỏ và lớp xúc tác đã được để nguội xuống nhiệt độ cao thứ tư T_4 , lớp xúc tác được làm lạnh xuống giai đoạn cuối cùng là nhiệt độ môi trường T_{amb} , hoặc nhiệt độ bất kỳ mà cho phép loại bỏ an toàn chất xúc tác ra khỏi bình phản ứng. Có thể thực hiện việc làm lạnh bằng môi trường làm lạnh thứ tư, môi trường này có thể là không khí hoặc môi trường làm lạnh thích hợp bất kỳ khác.

Chất xúc tác loại hydro của hệ thống bình phản ứng loại hydro được vận hành theo phương pháp của sáng chế có thể là chất xúc tác nhôm oxit-crom đã biết bất kỳ mà có thể được sử dụng trong quá trình loại hydro của hydrocacbon. Các chất xúc tác loại hydro này bao gồm các chất xúc tác bao gồm crom và nhôm oxit. Crom oxit của chất xúc tác loại hydro này có thể ở dạng bất kỳ và thu được từ nguồn bất kỳ hoặc theo phương pháp bất kỳ mà tạo ra nguyên liệu crom oxit thích hợp để sử dụng trong chất xúc tác crom nhôm. Nhôm oxit của chất xúc tác loại hydro này có thể ở dạng bất kỳ và thu được từ nguồn bất kỳ hoặc phương pháp bất kỳ mà tạo ra nguyên liệu nhôm oxit thích hợp để sử dụng trong chất xúc tác crom nhôm bao gồm nhôm oxit mà có thể được thể hiện bằng pha gama, theta, eta, kappa và alpha-nhôm oxit.

Các chất xúc tác nhôm oxit-crom thông thường chứa từ 10 đến 40% crom oxit được tính theo Cr_2O_3 , và 55-90% nhôm oxit được tính theo Al_2O_3 . Ngoài ra, chất xúc tác Al-Cr thông thường chứa từ 0,3-5% kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chọn từ nhóm bao gồm Na, Li, K, Cs, Mg, Sr, Ca, Ba và sự kết hợp của nó. Chất xúc tác loại hydro nhôm oxit-crom có thể còn bao gồm một hoặc nhiều chất trợ xúc tác mà thường ở dạng của các oxit. Các kim loại trợ xúc tác này có thể được chọn từ nhóm bao gồm Sc, La, Mo, W, Zr, Sn, Mn, Cu, và các hỗn hợp của nó.

Nhiệt độ ở các giai đoạn khác nhau của phương pháp theo sáng chế được thể hiện ở đây là nhiệt độ của lớp xúc tác. Tuy nhiên, người có trình độ trung bình trong lĩnh vực sẽ nhận ra rằng trong các quy trình loại hydro trên thị trường được thực hiện trong các bình phản ứng đoạn nhiệt, nhiệt độ qua lớp xúc tác loại hydro có thể thay đổi nằm trong khoảng từ phần trên của lớp chất xúc tác và phần dưới của lớp chất xúc tác bằng 150°C , nhưng điển hình hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 120°C . Như được sử dụng ở đây, nhiệt độ của chất xúc tác được chỉ là nhiệt độ của khí ra, khi là môi trường làm lạnh, khí khử, hoặc khí ra khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong bình phản ứng quy mô thử nghiệm, 30 g chất xúc tác CATOFIN STD được gia nhiệt đến nhiệt độ 600°C trong không khí. Chất xúc tác được làm lạnh bằng dòng không khí ở áp suất môi trường đến nhiệt độ là 350°C . Không khí này được tạo chân không đến 0,5 atm. Chất xúc tác được xử lý bằng khí propan trong 30 phút, sau đó được làm sạch khỏi bình phản ứng bằng hơi ở áp suất thấp để làm nguội chất xúc tác xuống nhiệt độ 150°C . Bình phản ứng này được làm sạch bằng N_2 trong 5 phút, sau đó được làm nguội trong không khí xuống nhiệt độ môi trường. Bốn mẫu chất xúc tác được xử lý giống hệt nhau. Ở cuối quá trình xử lý, nó được xác định là trên 99% crom trong chất xúc tác là ở trạng thái oxy hóa khử.

Những biến đổi, những cải biến và những sự thích ứng hợp lý có thể được tạo ra nằm trong phạm vi của phần bộc lộ được mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo mà không vượt ra khỏi phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tắt bình phản ứng loại hydro, bình phản ứng loại hydro chứa lớp chất xúc tác chứa chất xúc tác chứa crom, lớp xúc tác hoạt động ở nhiệt độ cao thứ nhất trong các điều kiện loại hydro tiêu chuẩn, phương pháp này bao gồm các bước:

- (a) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ nhất từ nhiệt độ cao thứ nhất đến nhiệt độ cao thứ hai thấp hơn nhiệt độ cao thứ nhất;
- (b) loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất khỏi lớp xúc tác trong khi duy trì lớp xúc tác ở nhiệt độ cao thứ hai nêu trên;
- (c) xử lý lớp xúc tác bằng khí khử trong khoảng thời gian đủ để gây ra sự khử hóa học của ít nhất một số crom trong chất xúc tác đến trạng thái oxy hóa khử;
- (d) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ hai từ nhiệt độ cao thứ hai đến nhiệt độ cao thứ ba thấp hơn nhiệt độ cao thứ hai;
- (e) loại bỏ khí khử ra khỏi lớp xúc tác;
- (f) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ ba từ nhiệt độ cao thứ ba đến nhiệt độ cao thứ tư thấp hơn nhiệt độ cao thứ ba; và
- (g) làm lạnh lớp xúc tác bằng khí làm lạnh thứ tư từ nhiệt độ cao thứ tư xuống nhiệt độ môi trường, khi đó bình phản ứng này được tắt, và trong đó ít nhất một số crom trong chất xúc tác là ở trạng thái oxy hóa khử.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tốc độ làm lạnh lớp xúc tác từ nhiệt độ cao thứ nhất xuống nhiệt độ cao thứ hai không quá 50°C trong một giờ.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí làm lạnh thứ nhất là không khí được gia nhiệt.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ cao thứ nhất là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 800°C.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất được thực hiện bằng cách tạo chân không bình phản ứng này đến áp suất 0,5 atm hoặc thấp hơn.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí được chọn từ hơi nước, nitơ, và các hỗn hợp của nó, được dùng để loại bỏ khí làm lạnh thứ nhất bằng cách xối sạch.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ cao thứ hai nằm trong khoảng nhiệt độ từ trên 300°C đến thấp hơn nhiệt độ cao thứ nhất.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí khử bao gồm khí được chọn từ hydrocacbon loại hydro, propylen, khí tự nhiên, hydro được trộn với hydrocacbon có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, cacbon monoxit, và các hỗn hợp của bất kỳ trong số các khí nêu trên.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí khử còn dùng làm khí làm lạnh thứ hai để làm giảm nhiệt độ của lớp xúc tác từ nhiệt độ cao thứ hai xuống nhiệt độ cao thứ ba.
10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó khí làm lạnh thứ ba dùng để làm lạnh lớp xúc tác đến nhiệt độ cao thứ tư và làm sạch khí khử ra khỏi lớp xúc tác.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí làm lạnh thứ hai được đưa vào sau khi lớp xúc tác ở trạng thái oxy hóa mong muốn, và dùng làm sạch khí khử ra khỏi lớp xúc tác.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí làm lạnh thứ ba là khí trơ về mặt hóa học.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ cao thứ ba là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 155°C đến dưới 320°C.
14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí làm lạnh thứ tư là không khí.
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó nhiệt độ cao thứ tư của bình phản ứng này là đủ thấp sao cho, khi không khí được đưa vào bình phản ứng, thì crom trong chất xúc tác không được oxy hóa và nhiệt độ cao thứ tư nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C.