

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01121017.6

[51] Int. Cl.

C07C 69/15 (2006.01)

C07C 67/05 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 57/145 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100436398C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07B 41/08 (2006.01)

C07B 41/12 (2006.01)

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01121017.6

[30] 优先权

[32] 2000.6.14 [33] GB [31] 0014580.5

[73] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 S·J·贝克尔 T·C·布里斯托

R·W·克拉克 D·A·科尔曼

D·纽顿 I·A·B·雷德

B·L·威廉斯

[56] 参考文献

CN1121063A 1996.4.24

EP0085961A1 1983.8.17

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵红

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

氧化反应的装置及方法

[57] 摘要

一种反应器及使用该反应器的方法, 该反应器装有多相气相反应的固体催化剂, 至少一个含分子氧气体的入口管伸入到该反应器中, 该入口管有在反应器中以惰性流体围绕其大部分入口管的部件, 并还可有阻止火焰、反应剂、产物和流化床催化剂从反应器进入入口管的部件。该反应器和方法具体地适用于流化床反应。

1、一种装有多相气相反应的固体催化剂的反应器，所述反应器是一个包含格栅的流化床反应器，往该反应器伸入一个以上的含分子氧气体的入口管，在该反应器中，所述入口管具有在所述反应器中用惰性流体包围其大部分入口管的部件，并且其中包围入口管的惰性流体被密封或提供足以代替少量泄漏的有限量惰性流体源。

2、根据权利要求1所述的反应器，其中至少85%的在所述反应器中的入口管被所述包围部件包围。

3、根据权利要求1所述的反应器，其中所述惰性流体包括惰性气体。

4、根据权利要求3所述的反应器，其中惰性气体选自于氮、二氧化碳、氩、氦、氖、氪及其混合物。

5、根据权利要求1所述的反应器，其中在所述反应器中用惰性流体包围大部分所述入口管的所述部件，包括在所述反应器中包围含分子氧气体入口管大部分的外管，并提供有惰性流体源。

6、根据权利要求1所述的反应器，该反应器还包括允许所述入口管和用惰性流体包围所述管的所述部件有不均匀膨胀的部件。

7、根据权利要求1所述的反应器，该反应器还包括一个或多个(a)检测包围所述入口管的所述惰性流体压力变化的部件，(b)检测从所述反应器流出的气体流出物中惰性流体存在的部件，和(c)检测在包围所述入口管的所述惰性流体中含分子氧气体的部件。

8、根据权利要求1所述的反应器，其中所述入口管还有用于阻止火焰、反应剂、产物、催化剂或其组合从反应器进入入口管的部件。

9、根据权利要求8所述的反应器，其中所述阻止进入部件包括在比所述反应器压力高的压力下，提供在所述入口管中含分子氧气体的部件。

10、根据权利要求8所述的反应器，其中所述阻止进入部件包括所述入口管出口的限流阀。

11、根据权利要求10所述的反应器，其中所述限流阀包括一个或多个锐孔。

12、根据权利要求10所述的反应器，其中所述限流阀离入口管端4-5个管径。

13、根据权利要求 10 所述的反应器，其中所述限流阀位于以惰性流体包围所述入口管的所述部件包围的该入口管区域内。

14、根据权利要求 1 所述的反应器，其中所述入口管通过一个或多个流量限制部件与含分子氧的气体源相连，该流量限制部件限制了含分子氧的气体流到入口管的流量。

15、根据权利要求 1-14 中任一权利要求所述的反应器在下述方法中的应用，该方法选自烯烃的乙酰化作用，乙烯、乙酸和氧反应生成乙酸乙烯酯，乙烯氧化成乙酸，乙烷氧化成乙烯和/或乙酸，丙烯、丙烷或其混合物氨氧化成丙烯腈和 C4 氧化成马来酸酐。

16、一种将含分子氧的气体加入权利要求 1-14 的任一项所述的流化床反应器中的方法，所述流化床反应器装有多相气相反应固体催化剂，其中所述含分子氧的气体通过所述一个以上伸入到所述反应器中的入口管加入到所述反应器中。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中主要围绕着入口管的惰性流体与含分子氧的气体之间的压力差是 1 千帕-10 兆帕。

18、根据权利要求 17 所述的方法，其中惰性流体的压力大于含分子氧的气体的压力。

19、根据权利要求 16 所述的方法，该方法包括选自烯烃的乙酰化作用，乙烯、乙酸和氧反应生成乙酸乙烯酯，乙烯氧化成乙酸，乙烷氧化成乙烯和/或乙酸，丙烯、丙烷或其混合物氨氧化成丙烯腈和 C4 氧化成马来酸酐的方法。

氧化反应的装置及方法

本发明一般地涉及把含分子氧的气体加入反应器的装置，该反应器装有多相气相反应的固体催化剂，本发明还涉及把含分子氧的气体加入反应器的方法，该反应器装有多相气相反应的固体催化剂。

人们已经知道涉及含分子氧气体与多相气相反应的固体催化剂方法中的反应器及其使用。

人们也已经知道了涉及含分子氧的气体与多相气相反应的固体催化剂方法中的流化床反应器及其使用。

例如，EP-A-0685449 公开了一种在流化床反应器中生产乙酸乙烯酯的方法，该方法包括将乙烯和乙酸通过一个或多个入口加入流化床反应器，把含氧的气体通过至少一个另外入口加入流化床反应器，含氧的气体、乙烯和乙酸在流化床反应器中汇合，同时与流化床催化剂材料接触，使乙烯、乙酸与氧反应，生成乙酸乙烯酯，再从流化床反应器回收乙酸乙烯酯。根据 EP-A-0685449，氧可为纯氧或与如氮或二氧化碳之类惰性气体的混合物形式加入。由于氧和烃都在反应器中时才会混合，有催化剂时，它们相遇就立即发生反应，导致氧分压下降。因此，除了乙烯和乙酸反应剂之外，通过至少一个其他入口将含氧的气体加入到反应器的优点是，允许安全地使用明显高含量的氧气，而不用高投料量可燃性气体混合物。

EP-A-0546677 还公开了一种在流化床反应区中把乙烷氧化成乙酸的方法。在 EP-A-0546677 描述的实施例中，乙烷与含有水、CO、CO₂、O₂、乙烯和乙烷的循环物流合并，合并的物流加入流化床反应器中。含有分子氧的气流和蒸汽分开地加入到流化床反应器中。热的氧化产物从反应器顶部排出。

本申请优先权日后公开的 W0 01/03823 涉及用于把氧注入流化床反应器中的喷雾器，该流化床反应器包括导入氧原料的导管、与把氧原料从导管送到喷雾器之外的导管相连的喷嘴，喷嘴包括喷孔和护罩，以及包住导管的绝缘材料（如陶瓷绝缘材料），还有基本整个护罩长度的覆盖物。该装置可用于通过丙烷氨氧化作用生产丙烯腈。

使用涉及含分子氧的气体的多相气相反应流化床反应器，能使用

高浓度氧的含分子氧的气体。这样高浓度的氧会出现安全隐患，例如如果供应管破裂，特别是反应器内的供应管破裂时，尤其危险。

把含分子氧的气体安全加入装有多相气相反应催化剂的反应器中所需要的装置并不局限于流化床反应器，这样的含分子氧的气体还可以加入到固定床反应器中。因此需要把含氧的气体安全加入装有多相气相反应的固体催化剂的反应器的装置。

根据本发明，提供了一种装有多相气相反应固体催化剂的反应器，往该反应器伸入至少一个含分子氧气体入口管，在该反应器中，所述入口管具有在所述反应器中用惰性流体包围大部分所述管的部件。

根据本发明，它还提供了一种把含分子氧的气体加入反应器的方法，该反应器装有多相气相反应的固体催化剂，在该方法中，所述含分子氧的气体通过至少一个伸到所述反应器中的入口管，加入到所述反应器中，所述入口管具有用惰性流体包围大部分所述管的部件。

在本发明的优选实施方案中，入口管还有阻止火焰、反应剂、产物、催化剂或其组合从反应器进入入口管的部件。

本发明为需要使用至少一个含分子氧气体的入口管提供一种解决办法，该入口管具有在所述反应器中用惰性流体包围大部分所述管的部件，还可有阻止火焰、反应剂、产物、催化剂或其组合从反应器进入入口管的部件。

惰性表示惰性流体对反应器中与含分子氧的气体和/或其他反应剂反应有充分的抗性。典型地，反应器中至少85%入口管被用惰性流体包围导管的部件包围。

在反应器中包围至少一个入口管大部分惰性流体可以包括惰性气体，例如选自氮、二氧化碳、氩、氦、氖、氪及其混合物的气体。在提供的惰性流体中还可以有少量的不会出现任何危险的氧。

用于以惰性流体包围在反应器中的大部分入口管的部件，可以包括围绕反应器中一个或多个含分子氧气体入口管大部分的外部管，并备有惰性流体源。外部管还具有为入口管提供结构支撑的优点，因此它比其他方式的小，所以它的含分子氧气体投料量较少。这提高了安全性。另一个优点是外部管还为含分子氧气体的入口管提供隔热作用，从而减少了反应器中反应剂在入口管上凝结的可能性。外部管可

与入口管同心，也可以的任何适当的形状，以围绕一个或多个入口管的大部分。优选地，入口管延伸到反应器中，只有其很小的长度超过用惰性流体围绕入口管的部件，例如仅足以达到适当的焊接。

可提供允许入口管以及用惰性流体包围管的部件的不均匀膨胀的部件。这样的不均匀膨胀部件可包括入口管中的弯管和/或盘管。

优选地，包围反应器中的入口管部分的惰性流体压力与入口管中含分子氧的气体的压力不同。在这种情况下，如果入口管破裂和/或泄漏，通过检测流向或离开围绕入口管的惰性流体的气体流量就可检测到这种现象。因此，如果惰性流体压力高于含分子氧的气体，即在入口管破裂或泄漏时，可以检测惰性流体的压力降（如果由被限制的或密封的流体源供应惰性流体），和/或检测例如在反应器气体流出物中存在惰性流体。这样一种更高的压力还减少了含分子氧气体泄漏到惰性气体源（它的投料量高，因此可能有危险）的可能性。还有，使用比含分子氧气体的压力更高的惰性流体意味着，如果管破裂，惰性流体的逸出稀释了含分子氧的气体，并提高了安全性。相反地，如果惰性流体的压力低于含分子氧气体的压力，通过检测惰性流体中压力升高（如果由密封源供应惰性流体），和/或通过检测在围绕入口管的惰性流体中含分子氧气体，就可检测到入口管的破裂或泄漏。围绕入口管的惰性流体可以密封起来，以致通过惰性流体的压力变化，检测入口管的破裂或泄漏。另外，可有限地提供惰性流体，足以补充微小泄漏，而不足以补充重大失误，重大失误可通过惰性流体中的压力降检测到。

因此，该反应器还可包括一个或多个(a)检测围绕所述入口管的所述惰性流体压力变化的部件，(b)检测所述反应器气体流出物中存在的惰性流体的部件，和(c)检测在围绕所述入口管的所述惰性流体中含分子氧气体的部件。一个或多个这样的探测器部件可切实有效地与自动关闭供应含分子氧气体的部件连接，如果不安全的情况发生，例如超过一定数量的入口喷嘴堵塞和/或一个或多个入口管周围的惰性流体损失时，该部件将会自动关闭。

适宜地是入口管中含分子氧气体的压力是100千帕-10兆帕。主要围绕着入口管的惰性流体与含分子氧气体之间的压差是1千帕-10兆帕是合适的。优选地，惰性流体的压力大于含分子氧气体的压力。

阻止火焰、反应剂、产物、催化剂或其组合从反应器进入入口管的部件可包括,提供在入口管中含分子氧气体的压力高于反应器中的压力,以防止可引起爆炸的回流。甚至在靠近入口管的反应器中,在含氧气泡爆炸的情况下,入口管中气体的压力也高到足以防止其进入。

阻止火焰、反应剂、产物、催化剂或其组合从反应器进入入口管的部件包括,提供反应器中入口管的出口的限流阀,例如它包括一个或多个锐孔。这种限流阀可减少或防止火焰、反应剂、产物、催化剂的回流,特别是在流化床反应器中使用。这种节流阀可提供适当的背压,阻止进入,还提供不会导致损害催化剂的气体流出速度。这种限流阀,如一个或多个锐孔,优选地位于离反应器入口管出口足够的距离,以使气体从入口管均匀流出。另一方面,限流阀,如一个或多个锐孔,优选地位于足以靠近反应器入口管出口的位置,以避免潜在的爆燃。作为适当的折衷方案,这种限流阀,如一个或多个锐孔,优选地位于离入口管端 4-5 个管径的位置。这种限流阀,如一个或多个锐孔,优选地位于用惰性流体围绕入口管的部件包围着的入口管区域内。因此,例如,围绕入口管的惰性流体压力下降可用于检测入口管烧结到限流阀上。

在本发明的反应器中可安装一个以上入口管。优选地,这些入口管应该安装成使含氧的气体均匀分配通过反应器横截面。入口的定位应该足够远,以便它们之间不会发生火焰蔓延。优选地,入口之间的距离大大超过火焰的可能长度。火焰的可能长度由如入口管直径和入口气体速度之类的因素决定。入口应定位,应选择入口压力和速度,以致含分子氧的气体在入口区域内分散并混合。例如为了避免气体分散不良,并为了在爆燃之后发生冲击波这样的不太可能发生的情况下的安全,入口不应该离反应器壁太近。入口应定位在能使含分子氧的气体不会直接撞击反应器的表面或反应器中其他结构上如其他反应剂的入口。

入口管的含分子氧的气体可由如通用终端盒的通用源提供,该终端盒具有低投料量,并还可装有在停机时的安全吹洗器。不按照本发明也可通过其他入口,例如作为循环气体和/或混合原料气的组分,将含分子氧的气体和其他气体加入反应器中。本发明的优点是它为加

入具有高浓度氧的含分子氧气体提供安全部件。

本发明使用的合适的含分子氧气体包括空气、富含氧的空气和含少量如氮、二氧化碳、氩等杂质的氧气。杂质浓度优选地不大于0.4%(体积)。含分子氧的气体中氧的浓度合适地是高于20%(体积)，优选地是30-100%(体积)。

入口管切实可行地与含分子氧气体源相连。可通过一个或多个流量限制部件，例如一个或多个锐孔，提供含分子氧气体源，它们限制了含分子氧的气体流向入口管的流量。在反应器中入口管明显受损和/或其他入口堵塞的情况下，这有利于限制流量。

在流化床反应器中，至少一个入口管优选地安装在使含分子氧的气体直接加入流化催化剂床中，而不是加到其下的位置。优选地，入口是向下指向床中，其优点是床不运行时可以减少固体进入。

优选地，反应器是流化床反应器。流化床反应器的优点是来自于含分子氧的气体与其他反应剂分开加入。本发明的一个优点是，含分子氧的气体直接加入流化床反应器的流化床催化剂中时，提高了安全性。

用于本发明的合适方法，特别是流化床方法，包括(a)烯烃乙酰化反应，例如乙烯、乙酸和氧反应生成乙酸乙烯酯，(b)乙烯氧化成乙酸和/或乙烷氧化成乙烯和/或乙酸，(c)丙烯、丙烷或其混合物氧氧化成丙烯腈和(d)C4氧化成马来酸酐。

现在通过唯一实施例并参看附图说明本发明，其中图1图示表示本发明流化床反应器剖面图，图2图示表示本发明入口管三种设计剖面图。

参看图1。如乙烯乙酰化反应成乙酸乙烯酯之类的流化床反应的反应器(1)，在使用中包括催化剂流化床(2)，催化剂例如是在载带在二氧化硅载体上的钨/金催化剂，它们放置于合适的格栅(4)上。反应器(1)装有至少一个含分子氧气体的入口管(10)。该流化床反应器(1)还装有冷却蛇管(5)和通过入口(6)提供的流化气，流化气含有循环气体、乙烯反应剂和任选地氧反应剂。还通过入口(7)提供乙酸反应剂。冷却蛇管(5)可用于在启动时加热反应器，它装有热流体源。

每个入口管(10)在一端连接到低投料量通用终端盒(11)，这些终端盒又连接到含分子氧的气体源(12)，并还可与停机安全吹洗器(未

显示)相连。每个入口管伸到反应器(1)中,在反应器中大部分入口管被外管(3)包围,外管(3)与如氮之类的情性气体源(14)相连。在使用中,入口管(10)中含分子氧的气体的压力比反应器(1)中的压力大,外管(3)中情性气体的压力高于入口管(10)中含分子氧的气体的压力。情性气体源装有检测入口管(10)泄漏或破裂时压力变化的部件(15)。

图2显示了本发明入口管三种设计的剖面图,这三种入口管如图1所示。反应器(1)中每个入口管的大部分被一个外管(3)包围,该外管与如氮之类的情性气体源相连。每个入口管(10)装有一个孔板(20),以限制含分子氧的气体供应量,在靠近其出口处装有一个孔板(21),以减少或防止火焰、反应剂、产物和流化床催化剂流入。合适地,孔板有一个以上的孔,例如呈三角形的3个孔,并提供足够的背压,防止火焰、反应剂、产物和流化床催化剂的流入,但气体流出为线性速度不会导致过度磨损流化床催化剂。在一种设计(图2a)中,入口管(10)同心地从外管(3)延伸出非常短的距离。在第二种设计中(图2b),入口管(10)径向从外管(3)延伸出非常短的距离。如图2c所示,采用一个共同外管可以围绕着一个以上的入口管。

图1和2的装置可用于涉及使用含分子氧的气体的方法,例如乙烯乙酰化反应成乙酸乙烯酯。在使用中,乙烯反应剂和循环气体穿过入口(6),使反应器(1)中的催化剂床流化。优选地乙酸反应剂作为液体通过入口(7)加入流化床中。通过至少一个入口管(10)将含分子氧的气体加入到流化催化剂床中。通过使用装有冷却水源的冷却蛇管(5)至少部分地去除了反应热。从出口(8)排走气体反应产物。

如氮之类的情性气体加入到围绕着反应器(1)中大部分入口管的外管(3)中,其压力大于入口管(10)中含分子氧的气体的压力。当入口管破裂或泄漏时,通过检测器(15)和采取适当的操作检测到压力变化,由压力变化就可以检测到入口管破裂或泄漏。

在涉及使用含分子氧的气体的其他反应中可以使用类似装置,例如乙烯氧化成乙酸和/或乙烷氧化成乙烯和/或乙酸,丙烷、丙烯或其混合物氨氧化成丙烯腈和C4氧化成马来酸酐。

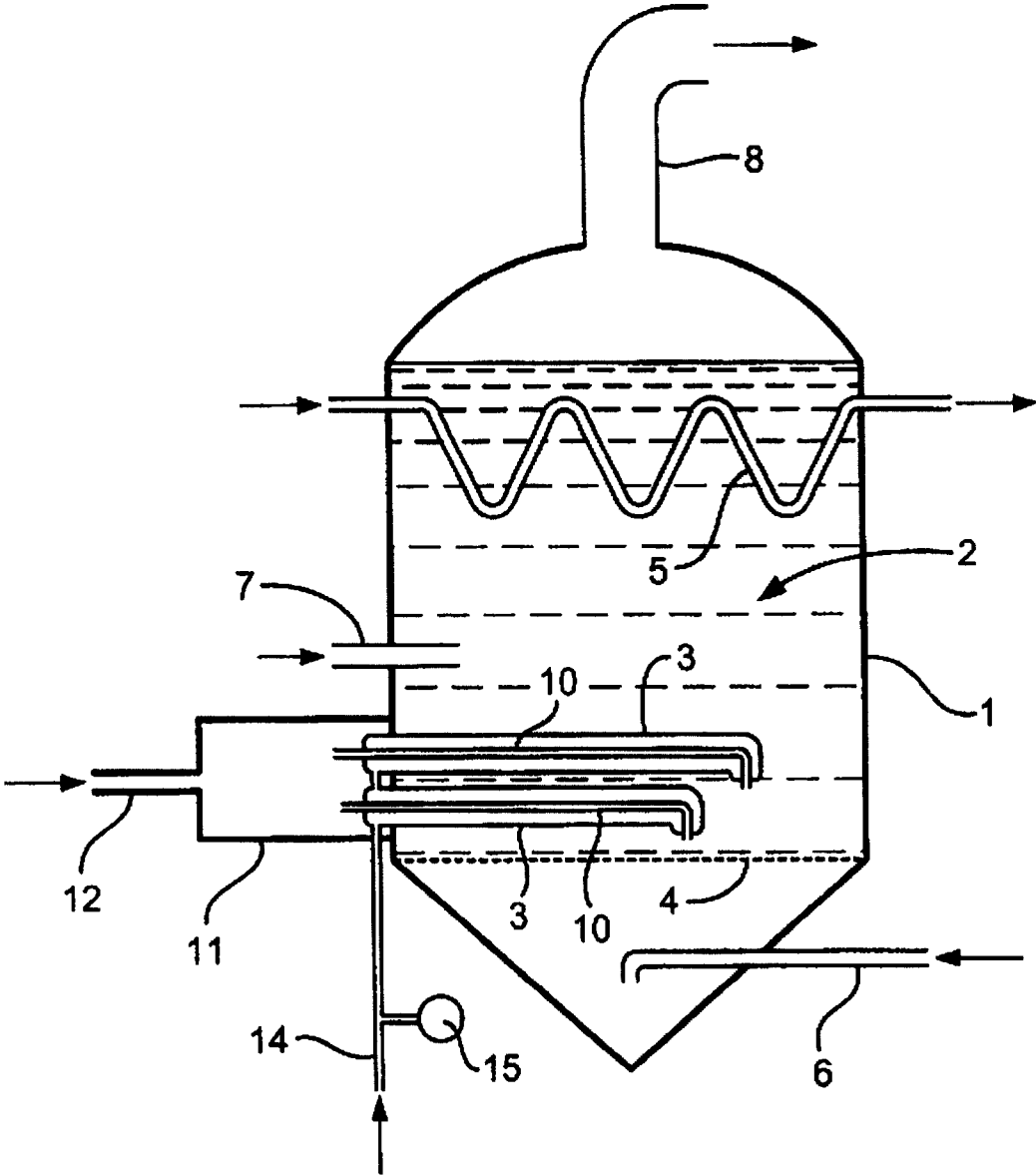


图 1

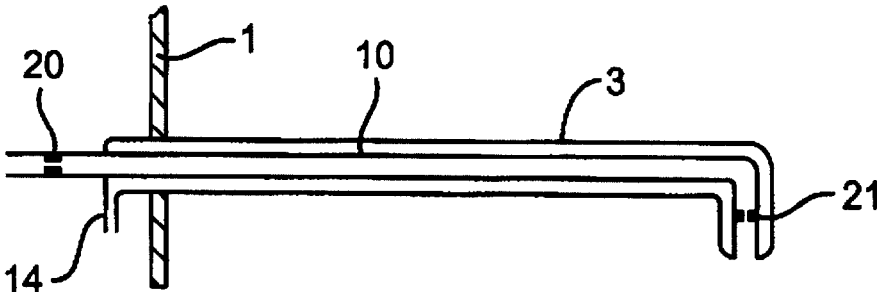


图 2a

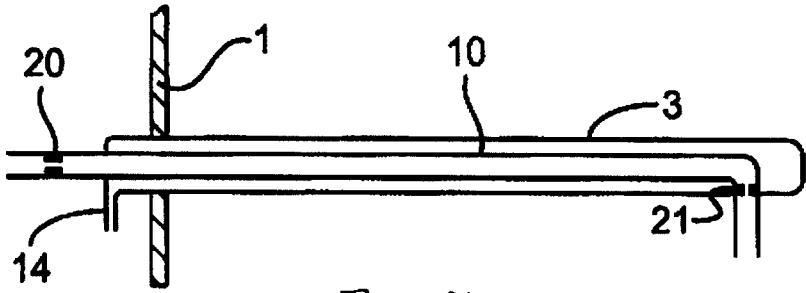


图 2b

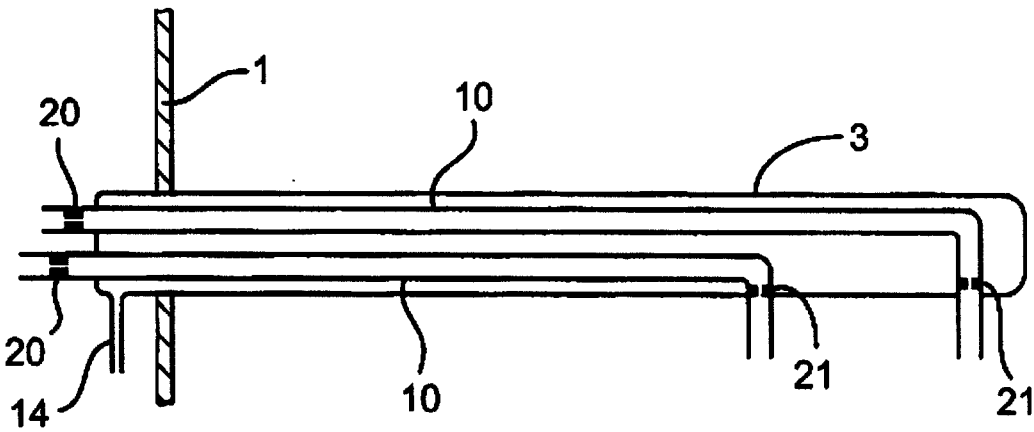


图 2c