[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 5/333

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190868.2

[45]授权公告日 1998 年 3 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1037765C

[22]申请日 94.1.4 [24]颁证日 98.1.10

[21]申请号 94190868.2

[30]优先权

[32]93.1.4 [33]US[31]08/000,283

[73]专利权人 切夫里昂化学公司

地址 美国加利福尼亚

[72]发明人 J·V·海叶 B·F·姆拉思克

P·G·约翰逊

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

[56]参考文献

US4827072	1989. 5. 2	C07C5/333
US4902849	1990. 2.20	C07C5/333

审查员 42 09

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 1 页

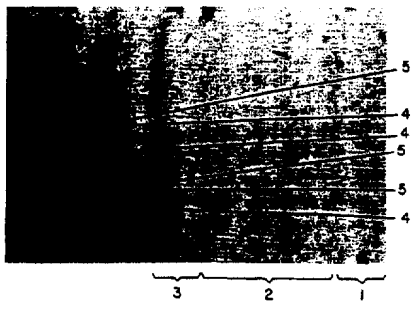
[54]发明名称 脱氢方法

[57]摘要

一种脱氢方法，包括：

(i) 在一种脱氢反应器系统的钢部分通过 (a) 和 (b) 提供一个耐碳化作用和磨蚀作用的保护层：a 向该钢部分施涂能有效形成耐碳化作用保护涂层的金属镀层、贴面、底漆或其它金属涂层、保护层的厚度应在操作期间能有效地使钢部分与烃隔离、同时避免任何显著的液态金属脆裂和 b) 形成经一个富碳化物中间粘接层粘接到该钢部分的保护层；

(ii) 将一种可脱氢烃催化脱氢。



权 利 要 求 书

1.一种脱氢方法，包括:

(i)在一种脱氢反应器系统的钢部分通过a)和b)提供一个耐碳化作用和磨蚀作用的保护层: a)向该钢部分施涂能有效形成耐碳化作用保护涂层的金属镀层、贴面、底漆或其它金属涂层，保护层的厚度应在操作期间能有效地使钢部分与烃隔离、同时避免任何显著的液态金属脆裂，其中作为镀层、贴面、底漆或其它涂层涂敷的金属包括至少一种占主要量的选自下列金属: 锑、砷、铋、铜、铬、镓、锗、铟、铅、硒、碲、锡及其混合物和b)形成经一个富碳化物中间粘接层粘接到该钢部分的保护层;

(ii)将一种可脱氢烃催化脱氢。

2.按权利要求1的方法，包括经一个中间富碳化物、贫镍的粘接层粘接保护层到钢部分。

3.按权利要求1的方法，包括在一个反应器系统中在低硫脱氢条件下将可脱氢烃与一种脱氢催化剂接触，其中与烃接触的反应器系统的至少一部分已用耐碳化作用涂层预处理至能有效地提高反应器系统耐碳化作用的程度。

4.按照权利要求1的方法，其中所述的至少一种金属选自: 锑、砷、铬、锗、硒、碲、锡及其混合物。

5.按照权利要求1的方法，其中作为镀层、贴面、底漆或其它涂层涂敷的金属包括锡或铬。

6.按照权利要求1的方法，其中金属作为一个含锡涂料被涂

敷。

7.按权利要求6的方法，其中含锡涂料包括铁和/或含锡涂料包括一种可用氢分解的锡化合物、一种溶剂体系、一种细粉碎的锡金属和锡氧化物。

8.按权利要求1的方法，其中:

(a)向不锈钢部分施涂一种其厚度在操作期间能有效地将不锈钢部分与烃隔离、同时避免任何显著的液态金属脆裂的金属镀层、贴面、漆或其它锡涂层、和(b)经一个包括锡化物包合物的富碳化物、贫镍的不锈钢中间粘接层粘接到不锈钢部分而形成的包括碳化物包合物的富镍锡化物保护层。

9.按照权利要求8的方法，其中碳化物包合物连续而基本上无间断地从富碳化物贫镍中间粘接层延伸至锡化物相，和锡化物包合物连续而基本上无间断地从锡化物层延伸至富碳化物贫镍中间粘接层。

10.按照权利要求8或9的方法，其中富碳化物贫镍中间粘接层间的界面是不规则的但基本上无间断。

11.按权利要求1的方法，其中所述的可脱氢烃是乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、混合丁烷、戊烷、异戊烷和/或乙基苯。

12.按照权利要求1的方法，其中所述的可脱氢烃是丙烷和/或丁烷。

13.按权利要求1的方法，其中在反应器系统中硫含量不超过约20ppm。

14.按权利要求13的方法，其中硫含量不超过1ppm。

15.按权利要求1的方法，包括将保护层施涂到12.7到381μm

的厚度。

16.按权利要求 1 的方法，包括将保护层施涂到 25.4 到 254μm 的厚度。

17.按权利要求 16 的方法，包括将保护层施涂到 50.8 到 203.2μm 的厚度。

18.按权利要求 17 的方法，包括将保护层施涂到在脱氢期间表面温度至少为 538 ℃的反应器的部分。

19.按权利要求 18 的方法，其中将保护层施涂到在脱氢期间表面温度至少为 649 ℃的反应器的部分。

20.按权利要求 1 的方法，包括在流化或移动催化剂床反应器中脱氢。

21.按权利要求 1 的方法，其中将保护层施涂到炉管或换热器上。

22.按权利要求 1 的方法，其中所述的可脱氢烃是乙基苯和/或异丁烷。

23.按权利要求 1 的方法，包括在铂脱氢催化剂存在下进行脱氢。

说　明　书

脱氢方法

本发明涉及烃、特别是轻质烃的改进脱氢方法。在优选的实施方案中，本发明提供一种通过丁烷脱氢制备异丁烯和丙烷脱氢制备丙烯的改进方法；特别提供在脱氢期间能降低金属碳化及伴随焦炭的形成的方法。

脱氢方法对石油工业特别重要，因为轻质烃如丁烷是来自炼油操作的低价值付产品。通过脱氢，丁烷能转化成丁烯，然后用来制备 *MTBE*。

通常丁烯包括异丁烯从炼油工艺如催化或热裂解单元作为付产品获得。但对异丁烯的需要远大于从这类炼油操作获得的。因此为提供异丁烯开发了各种其它方法。

一类方法是有机化合物的非催化热脱氢，例如，丁烷转化成丁烯。但由于大量的不希望的付反应的发生，有效的使用这类方法受到限制。

为将付反应降至最低限度并改进对所要产品的转化率和选择性开发了各种催化方法。传统的催化脱氢方法包括 *Air products Catofin*™ 法，*Universal Oil Products*(*UOP*)*Oleflex*™ 法和 *phillips Star*™ 法。

Air products Catofin™ 法使丁烷在绝热反应器中于含承载在

氧化铝的氧化铬催化剂存在下脱氢成丁烯。例如参见欧洲专利申请192，059和英国专利申请GB2,162,082,它们的内容作为文献并入本文。

UOP Oleflex™ 法在移动床反应器中于含承载在氧化铝上的铂催化剂存在下使丙烷脱氢形成丙烯和(异)丁烷脱氢成(异)丁烯。移动床反应器在比低级烷烃脱氢更苛刻的条件下将催化剂连续再生。催化剂完全从反应器流到再生区，然后再循环回反应器。例如参见美国专利3,584,060;3,878,131;4,438,288;4,595,673;4,716,143;4,786,265;和4,827,072,它们作为文献并入本文。

Phillips Star™ 法在承载在锌—氧化铝尖晶石上的助铂催化剂存在下将丁烷脱氢成丁烯、催化剂固定在管式催化剂床中，该床位于提供反应所需热量的炉内。这种结构可使操作在等温条件下进行。通过在空气中氧化再生催化剂。例如参见美国专利4,167,532;4,902,849;和4,926,005。这些内容作为文献并入本文。

因为烃脱氢是一个吸热反应且转化率受化学平衡限制，因而希望在高温和低压下操作。高温和低压使平衡向脱氢产品方向移动。但常规的脱氢催化剂在这些苛刻条件下由于积炭而迅速失活。具体地说人们发现碳沉积物的缓慢积累降低了常规脱氢催化剂的脱氢活性。这样，在碳在催化剂上有足够的积累后，常规的烧掉碳循环通常用来再生催化剂体系。另外硫化合物和氢通常被引到反应器进料中以防止在反应器和催化剂床中的碳积累。

工业报道表明工业规模的脱氢工艺仍有改进的余地。例如最近在 *Platt's International Petrochemical Report*(1993年10月)中报道，熟悉以*OP Olefex*™ 法的人们称目前仍存在设计缺陷，在操作约

1 年后，该缺陷会引起热交换器积炭问题。

虽然烧掉碳循环和加硫和氢是除去和降低碳沉积物的有效方法，但它们也有其固有的问题。首先，为烧掉碳沉积物，必须关掉反应器；其次加氢，特别是硫需要附加的工艺设备、操作和成本，且不提使用它们的害处；再次由于设备故障，临时停供硫和/或氢是经常有的故障。本发明人认为，不仅有积炭的问题，而且也含有碳化和金属粉尘化的问题。

对于使用含硫例如 50—100*ppm* 硫的原料的常规脱氢技术，碳化不是个主要问题。很明显，在这些系统中加硫有效地抑制了碳化。硫以某种方式妨碍了碳化反应。但对于低硫系统或停供硫的情况，不会再有这种固有的保护。

与碳化有关的问题通常伴随物理系统脆裂的出现，钢壁的脆裂导致了“金属粉尘化”，即由于金属的腐蚀释放出催化活性颗粒和金属珠。过度的“金属粉尘化”将活性金属颗粒加到该系统中，这些颗粒为系统中催化焦炭的形成提供了场所。大的焦炭沉积，形成所谓的“焦炭球”并堵塞反应器。

焦炭形成的这种主要来源急剧加剧了积炭问题。事实上，在焦炭颗粒中活性金属颗粒通常使焦炭在整个系统中转移。这就是说，活性金属颗粒实际上诱发了焦炭在其上的形成并在系统中颗粒累积的地方聚积，导致焦炭堵塞反应器系统，从而使系统过早地关闭。常规的用于解决焦炭形成的技术并不很有效，因为它们不是针对碳化和金属粉尘化现象。

因此，本领域需要一种经催化脱氢制备烯烃如用于制备 *MTBE* 原料的改进方法，具体地说一种将可脱氢烃脱氢的方法，该方法降低

了碳化作用，特别是脱氢在不加硫和/或氢下进行时。这类方法包括用于抑制不希望的金属脆裂的措施，这类脆裂能引起碳化作用并最终使反应器系统过早地堵塞和由于金属粉尘化和碳化作用导致催化剂的污染。

因此，本发明的一个目的是提供一种将可脱氢烃脱氢的改进方法。该方法包括设置一种金属保护层，该保护层能将长期的碳化、脆裂、积炭和金属粉尘化的保护赋予金属表面，即使在用于脱氢系统较高的炉管表面温度下（通常高达 649 ℃到 788 ℃，与其它转化系统如重整相比，重整的表面温度较低，通常在 538 ℃到 621 ℃之间）。该保护层包括防止与碳化作用和金属粉尘化有关的催化活性焦炭的形成；防止催化活性焦炭的形成被认为对于生产工期，和对于解决与工业规模工艺有关的工业上公认的问题是重要的。

本发明人发现简单地在反应系统上设置一种保护镀层、贴面或其它诸如底漆的涂层不能有效地解决这个问题、这类保护层必须足够厚以在底基金属上提供一个完整、连续的涂层，而且它必须总能维持完整，即使保护层上有微小的缺点、针孔或其它缺陷都会产生足以停止操作的破坏性碳化点。

有效的保护层必须耐有害的化学变化及剥离和/或开裂。另外人们发现保护层必须涂到足以完全覆盖欲保护表面的厚度且必须在整个操作期间维持它的完整性。因而，保护层必在装催化剂和开工期间足够耐磨。而且因为一些新的脱氢方法都使用移动床催化剂系统，因而保护层优选也能耐催化剂在整个反应器中移动时的磨蚀作用。

在其它因素中，本发明的上述和其它目的能通过使用一个中间

粘接层来完成，该中间粘接层能将保护层粘接到欲保护的钢基底上。

因此，本发明涉及在一种反应系统中将烃脱氢的方法，该反应器系统包括钢部分，优选不锈钢部分，其上有一个将该钢部分与烃隔离的保护层，优选一种锡化物层，其厚度应能将该钢部分与烃环境完全隔离开来，同时避免任何明显的液态金属脆裂。该保护层经一个中间富碳化物（相对于底基钢）粘接层粘接到钢基质上。对于不锈钢，保护层经中间富碳化物、贫镍（相对于底基钢）粘接层粘接到不锈钢。

对于锡化物外保护层和不锈钢基质，锡化物层是富镍的且包括碳化物包合物，而中间富碳化物、贫镍粘接层包括锡化物包合物。优选碳化物包合物是富碳化物、贫镍粘接层的连续延伸或突出，它们基本不间断地从中间富碳化物、贫镍粘接层延伸到锡化物层中，且锡化物包合物同样也连续地从锡化物层延伸到中间富碳化物、贫镍粘接层。上述在锡化物层中碳化物包合物的存在和在中间富碳化物、贫镍粘接层中锡化物包合物的存在提供了对保护层的改进的粘接，借此增加了耐磨性。中间富碳化物粘接层和富镍锡化物层间的界面是不规则的但同样也是基本不间断的。

虽然需要确保欲保护的底基金属上有一个完整的涂层，但也必须避免涂敷过量的或过厚的用于形成保护层的材料。如果该保护层过厚，例如在固化前底漆合金材料局部淤积，则会发生液态金属脆裂。液态金属脆裂是一个用合金材料（如锡或锗）腐蚀透金属的基本问题，合金材料在还原条件下将钢腐蚀至金属相被破坏的程度。

由于使用了甚至在不加硫条件下也耐碳化作用的处理后的反应器系统，因而本发明的方法特别好。由于使用处理后的设备，脱氢烃可以生产更长时间，无须由于在氢条件下使用可脱氢烃而产生的

积炭、碳化作用和金属粉尘化而使工艺过程停止。这样可以生产更多的脱氢烃如丁烯。

此外，在脱氢期间可使用更高的温度，因而可提高烯烃产量。事实上可以使用丙烷脱氢所需温度(例如反应温度为 **649** ℃ 和更高)，而不会有过量的积炭、碳化作用和金属粉尘化。因此，本发明能提供一种催化脱氢烃如乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、混合丁烷、戊烷、异戊烷、洗涤剂范围的石蜡和乙基苯成脱氢后的烯烃产品的方法，其中在反应器系统表面温度大于 **649** ℃、甚至大于 **704** ℃ 时，仍能维持耐碳化作用。优选的烃是 C_3 和 C_4 烃。

本发明对于在磨蚀环境如在 *Oleflex*™ 法中进行的脱氢工艺特别有用。*Oleflex*™ 法有一个连续从反应器移到再生器中的催化剂床层。氧化和氧氯化在再生期间进行。本发明的保护层将能耐在反应器如移动床和流化床反应器中催化剂移动的磨蚀。优选涂层耐磨蚀损坏而免受碳化作用的期间为至少 200 小时，优选至少 500 小时，更优选至少 800 小时。

此外，发现本发明优选的锡基涂层在氧化时能形成耐久硬质的耐磨蚀混合金属氧化物涂层。令人惊奇的是在氧化/还原循环中这些涂层仍能固着在金属表面上。这些硬质氧化物涂层在保护金属表面免受碳化作用、金属粉尘化和积炭作用方面也是有效的。因此该优选的保护层在脱氢工艺中常遇到的还原气氛、氧化气氛和氧化和还原交替进行的气氛中也是有用的。

另外，现在惊奇地发现本发明优选的涂层是耐硫的，例如锡基保护层能耐原料中高达 200*ppm* 的硫。保护层消除了对预硫化金属的需要，降低了硫化物腐蚀且由于降低了硫含量而改进了产品的价值

和废物处理。铬、*Sb* 和 *Ge* 基保护层甚至能耐更高的硫含量，高达5*wt*%左右。最优选该层能耐个别硫量至少 200 小时，更优选至少400 小时，和最优选至少 600 小时而不会降解至发生碳化作用，从而避免由于过量积炭而导致系统停工。另一方面，该保护层在低硫含量和超低硫含量下对保护金属表面也是极有效的。这样该保护层可允许用于反应器系统中硫含量变化并大大提高了催化剂选择范围(耐硫的与不耐硫的)。无须加硫到该系统中，在低硫含量下操作也能改进催化剂性能，例如提高了选择性和转化率。

本发明上述及其它目的、优点、特征在下面将更清楚，参照详细描述和后附的权利要求书可以更清楚地理解本发明。

附图示出了一个有一个经富碳化物、贫镍中间粘接层将一个保护层粘接到其上的不锈钢基底。

下列描述仅仅是对本发明优选的实施方案的说明，不能认为是对本发明范围的限制。本领域熟练技术人员根据对本发明的描述和权利要求对这类描述及其等价代替是显而易见的。

如上所述，本发明涉及一个改进的脱氢方法。该方法包括在反应器系统至少一部分上提供金属保护层，这些保护层能提供长效碳化作用、脆裂和金属粉尘化的保护，甚至在用于脱氢系统中较高的表面炉管温度下。

可按本发明脱氢的烃包括有 2—30 左右碳原子且含至少一对相邻碳原子，每一个碳原子上连有一个氢原子的烃。优选的烃包括乙烷，丙烷，正丁烷，异丁烷，混合丁烷，戊烷，异戊烷，洗涤剂范围的链烷烃，己烷和乙基苯。优选的是丁烷和丙烷。这些烃也可包括高达 30 个碳原子和直链烷烃，支链烷烃，正烯烃，支链烯烃，二烯烃，多烯烃

等。这样，能通过脱氢生产含相同数目碳原子但更少氢原子的烯烃产品的任何有机化合物都在本发明范围内。例子包括异丁烷，异戊烷，异己烷，2—甲基—1—十二烷等和环丁烷，环戊烷，环十二烷等。

这类脱氢后的烃也包括用来制备粘合剂增稠剂，马达油粘度指数添加剂和塑料耐冲击和抗氧化添加剂的脱氢后的烃，脱氢后的烃也可用来制备各种化学品如洗涤剂、塑料、合成橡胶、药品、高辛烷值汽油、香料、干性油、离子交换树脂和本领域技术人员公知的其它产品。

可脱氢烃在维持在脱氢条件下的脱氢区与催化剂复合物接触。这种接触可在固定床催化剂系统中，移动床催化剂系统中，流化床系统中或在间歇型操作中进行。脱氢反应区本身可包括一个或多个独立反应器区，其间装有加热设备以确保维持进行每一个反应区的温度从而获得所需转化率。烃与该催化剂复合物可以逆流、顺流或径向流方式接触。当烃与催化剂接触时，烃可为液相、汽液混合相或汽相，优选烃为汽相。

脱氢条件包括温度为约149 ℃到约 816 ℃，压力为约0.0001到约 2.53MPa 压和液时空速(*LHSV*)约 0.01 到约 $50hr^{-1}$。优选的温度为约 399 ℃到约 816 ℃，更优选约 482 ℃到约 788 ℃，最优选 566 ℃到 677 ℃。对于最低分子量烃如丙烷，使用较高的温度。例如当丙烷或丁烷脱氢时，温度优选大于约 538 ℃且更优选 593 ℃ 到 760 ℃。优选的压力范围为约 0.01 到约 0.5Mpa 。在大多数工艺中大气压压力是合适的。优选的 *LHSV* 范围为从约 $0.2hr^{-1}$ 到约 $30hr^{-1}$，更优选从 1 到约 $5hr^{-1}$。

当然，本领域技术人员能根据所用的烃原料和催化剂体系选择

所需温度、压力和 *LHSV*。通常对于直链烷烃，分子量越低，达到相同转化率所需温度越高。脱氢区的压力尽可能低并满足设备的上下限以最大程度地利用化学平衡。

可脱氢烃在通过脱氢区前、同时或其后可与稀释气体混合。稀释材料可以是氢气、蒸汽、甲烷、二氧化碳、氮气或氩气等，或者它们的混合物。当使用稀释气体时，应确保稀释气与烃的摩尔比为约 0.1 到约 20，当该摩尔比为约 1 到 10 时，可获得最佳效果。经过加氢区的稀释烃物流通常是从由氢分离区中脱氢区的流出料中分离出的再循环氢。

在常规的脱氢方法中，通常加入含硫气体如 H_2S 和氢气以防止在反应器系统中积炭。在本发明方法中，优选低硫值、硫和氢气可以加到原料中，但为抑制碳化作用既不需要硫也不需要氢。事实上优选原料 中有小于 100*ppm* 的硫，更优选小于 50*ppm* 的硫，更优选小于 20*ppm* 的硫。这样，该方法可以在低量甚至或无硫和氢气下进行。

当使用下述的大孔沸石催化剂时，优选低硫含量的原料。优选原料将含小于 10*ppm* 硫，更优选小于 5*ppm* 硫，更优选小于 1*ppm* 硫。如果需要，可使用硫吸收单元以除去硫。

脱氢催化剂复合物应呈现高活性，高选择性和良好的稳定性。特别优选 的本发明的催化剂复合物包括含 *V*Ⅲ族贵金属和固体无机载体的那种复合物。这类催化剂复合物对本领域技术人员是熟知的且公开在下列美国专利中：*U.S* 专利号 3,531,543；3,631,215；3,864,284；3,584,060；4,191,846；4,595,637；4,716,143；4,786,625；4,827,072；和 4，902,849。这些专利的内容作为文献并入本文。特

别优选的催化剂复合物包括载铂氧化铝催化剂和载氧化铬的氧化铝催化剂。

当使用不含硫或含可忽略硫的原料时，可使用对硫敏感的大孔型沸石催化剂复合物，它装有一种或多种可脱氢成份，公开在 *Chevron Research* 的专利中，参见美国专利 4,727,216。

术语“大孔沸石”通常表示有效孔径为 6 到 15 埃的沸石。优选的可用于本发明中的大孔晶体沸石包括 *L* 型沸石，沸石 *X*，沸石 *Y* 和八面沸石。它们的表观孔径为 7 到 9 埃。最优选的沸石是 *L* 型沸石。

L 型沸石、它的 *x*—射线衍射图，它的性质和制备方法详细描述在例如美国专利 3，216,789 中，其内容作为文献并入本文。沸石 *Y* 详细描述在美国专利 3，130,007 中，其内容作为文献并入本文。沸石 *X*，其 *X* 射线衍射图，性质和制备方法详细描述在美国专利 2，882,244 中，其内容作为文献并入本文。

大孔沸石最好有一种碱金属和/或碱土金属。优选的碱金属包括钾、铯和钕。特别优选钾。碱土金属可为钡、锶、钙、优选钡。碱金属和/或碱土金属可通过合成、浸渍或离子交换方法并入到沸石中。钡较其它碱土金属是优选的，因为它可获得低酸性催化剂，在催化剂中强酸性是不希望的，因为它促进了裂解，因而降低了选择性。

在另一个实施方案中，至少一部分碱金属可利用沸石离子交换技术用钡 交换。该交换包括用含过量 Ba^{++} 离子的溶液与沸石接触。在该实施方案中，钡优选占沸石的 0.1%—35%(重量)。

用于脱氢方法中的大孔沸石催化剂可带有一种或多种 *V*Ⅲ族金属，如镍、钌、铑、钯、铱或铂，优选的 *V*Ⅲ族金属是铂。如果使用，铂

在催化剂中优选的重量百分数是0.1%到5%，更优选0.2%到1.5%。

ⅤⅢ族金属可通过在一种合适盐的水溶液中合成、浸渍或交换引入到大孔沸石中。当希望将两种ⅤⅢ族金属引入到沸石中时，可同时进行或先后进行。

虽然优选上述催化剂复合物，本领域技术人员公知的其它脱氢催化剂也可使用。这类脱氢催化剂包括适合用于脱氢方法如 *Air products catofin*™ 法和 *phillips star*™ 法中的那些催化剂。

任选地，该催化剂复合物也可含其它附加成份或其混合物，它们单独或一道作为催化剂改性剂以改进催化剂活性、选择性或稳定性。催化剂改性剂优选但不必需均匀分散在整个催化剂组合物中。一些公知的催化剂改进剂包括锑、砷、铋、镉、铬、钴、铜、镓、锗、金、铟、铁、锰、镍、铼、钪、银、钽、铊、钛、钨、铀、锌和锆。这些附加成份可以任何合适的方式在载体材料制备期间或制成后加到其上或以任何合适的方式或在其它催化剂成份并入前、并入期间或并入后加到催化剂复合物上。

锡也可用作催化剂复合物的改性剂。在这个问题上，已知加锡到催化剂中可抑制在升温下，气相烃原料脱氢中使用未改性贵金属复合物遇到的异构化和裂解活性。参见美国专利3,531,543和4,717,216。锡改性剂组分也作为元素金属，化合物如氧化物、硫化物、卤化物、氧氯化物等或作为多孔载体材料和/或其它催化剂复合物组份的物理或化学组合物存在。锡改性剂组分的使用量优选足以使最终的催化剂复合物含约0.01到10%(重量)的锡(以元素为基)，在0.1到约5%(重量)下可获得最佳效果。

任选地，用于本发明的催化剂可含一种硫组分。通常硫组分可占最终催化剂组合物的约0.01到2%(重量)(以元素为基)。硫组分可以任何适宜的方式并入到催化剂复合物中，优选使硫或含硫化合物如硫化氢或低分子量硫醇在氢气存在下在氢与硫摩尔比约为100及约10℃到约140℃下，优选在无水条件下与催化剂复合物接触以并入硫组分。但优选催化剂复合物不含硫组分。在这个问题上，无硫催化剂是特别优选的。但即使使用所谓的对硫敏感的催化剂组合物，该组合物也可在使用前硫化。

在石化工业中，脱氢法指从反应物中除去氢以得到一个不饱和键而不会形成大量的芳烃(即不大于100%，优选不大于5%，更优选不大于1%)。用于本文的"反应器系统"是指至少一个脱氢反应器及其相应的管线、炉、炉管、换热器等以有效地从反应物中除去氢气从而获得一个不饱和键，但不会形成大量的芳烃。包括反应器本身的脱氢反应器系统的主要部分都是用不锈钢制备的。按*The American Society for Metal in the Metal Handbook, Desk Edition*(1985)定义的不锈钢是含至少10%的铬有或没有其它元素的钢。但在美国，习惯上不锈钢包括含铬低到4%的合金。这样，用于本文中的不锈钢是至少含4%的铬，优选至少含10%的铬的钢。

优选不锈钢含镍，通常8—10%的镍。这此不锈钢包括所谓"300系列"不锈钢如304，316，316*H*和347。较高镍含量的钢如耐热镍铬铁合金钢不能用在本发明中。高镍含量将导致在操作期间与烃接触的保护层中有较多的富镍锡化物。过多的富镍锡化物本身是焦炭的产生者，这样将导致反应器系统的堵塞。

无镍钢包括铬钼钢如9铬/1钼或400系列钢如410，420，430

和 446 钢也可用本发明保护。对于不锈钢，耐碳化保护层应设置至厚度足以完全覆盖不锈钢表面并将其与烃分离，同时应避免该厚度会导致明显的液态金属脆裂。在无镍钢上的保护层经一个含碳化物包合物的富碳化物中间粘接层粘接到所述钢上。这种中间粘接层通常相对于所述钢是富铬的。

因为保护层暴露到脱氢工艺比较严苛的条件（例如高温）下，该保护层必须足够厚以对基底金属提供完整的涂层。即使在保护层上有微小的缺点、针孔或其它缺陷都会产生足以停止操作的破坏性碳化点。

事实上，在锡化物保护部分和未保护部分的界面处，比较深的点蚀和碳化腐蚀产生，而且令人惊奇地是这样的点蚀和碳化腐蚀比任何余下未保护表面处的要严重。这表明未完全保护的系统比完全未保护的系统的金相缺陷更易受损坏。

使用过多或过厚的用来形成保护层的物料也应避免。如果保护层太厚，也会发生液态金属脆裂。

保护层也必须在整个操作期间维护其完整性。因而，保护涂层在装催化剂、启动及操作期间必须足够耐磨（例如，它应该耐催化剂在反应器中移动的磨蚀作用）。这可通过将保护层适当地粘接到钢基底上来完成。按照本发明，保护层可经一个富碳化物中间粘接层粘接到钢基底上。

有效的保护层可用各种金属如锡、铜、砷、锑、铋、铬、黄铜、锗、镓、铟、硒、碲、铅和它们的金属互化物和合金，更优选锡、锗、锑、砷、硒、铬和碲来制得。其中，锡、锗和锑是更优选的，最优选锡。镓、铅、铋、黄铜、铟和铜不是优选的，黄铜是最不优选的。铅、铋和铟不与

铁反应。它们可用在富镍材料如 *INCONEL*600(75%*Ni*/16%铬/7%*Fe*)上。

其中之一首先作为镀层、贴面或涂层涂到脱氢反应器系统的一个部分(或几个部分上),其厚度应能有效地提供一个完整涂层,同时不应厚到发生液态金属脆裂。镀层、贴面或涂层用有效的方法处理以形成一个粘接到钢基底上的保护层,从而提供必须的耐磨蚀性。优选镀层、贴面或涂层耐磨、耐剥落或片落 1 年,优选 2 年,更优选 3 年,以使该反应器系统维持其耐碳化性而无须重涂。

可使用多层涂层。例如可涂一个锡涂层,固化,然后镀铜。虽然发现铜能有效地防止碳化和金属粉尘化,但它通常不能很好地粘接到钢上。观察到了铜的剥落和片落。但如果用锡先涂钢表面,然后铜镀层将能很好地粘到该涂层上,并对该金属表面提供附加的保护。实质上,所得的锡化物层起粘结铜镀层到基底铜上的粘结剂作用。

按本发明形成的保护层将取决于涂敷上述金属后的处理温度和基底金属性质。

取涂锡作例子,Ni_3Sn,Ni_3Sn_2 和 Ni_3Sn_4 都可出现在富镍体系中,Fe_3Sn,Fe_3Sn_2 和 $FeSn$ 出现在富铁体系中。在暴露到从约 925 到 1200°*F* 的温度下,X_3Sn_2 固体溶液出现在不锈钢上。在无镍钢上,观察到 Fe_3Sn_2 覆盖有 $FeSn$。低于**496 ℃**,出现 $FeSn_2$ 但没有 Fe_3Sn_2。在不锈钢上,观察 $FeSn$ 覆盖有 $FeSn_2$,而 $FeSn_2$ 又覆盖 Ni_3Sn_4。在高温例如 **871 ℃** 下,在不锈钢上发现 $(Ni,Fe)_3Sn$ 和 $(Ni,Fe)_3Sn_2$,但没有钢锡合金,而在无镍钢上发现了覆盖有 Fe_3Sn 和 Fe_3Sn_2 相的铁—锡合金扩散层。

本发明一个优选的实施方案是在一个包括不锈钢部分的反应器

系统中对烃脱氢的方法，该方法包括在不锈钢部分提供一个厚度足以使不锈钢部分与烃隔离开来的锡化物保护层，该保护层经一个富碳化物贫镍不锈钢中间粘接层粘接到不锈钢基底上。更具体地说，锡化物层是富镍的且包括碳化物包合物，而富碳化物贫镍中间粘接层包括锡化物包合物。更优选碳化物包合物在它们基本无间断地富碳化物贫镍中间粘接层延伸到锡化物层时是连续的，且锡化物包合物同样也连续地从锡化物层延伸到富碳化物贫镍中间粘接层。富碳化物贫镍中间粘接层和富镍锡化物层间的界面是不规则的但同样也基本不间断。上述层和包合物的形成程度是进行最初镀层、贴面或其它涂层处理的还原条件和温度及暴露所维持时间的函数。

带有一层锡的富铬含镍钢的镀层、贴面或涂层事实上产生了一个双保护层，耐碳化、积炭和金属粉尘化的富铬内层和也耐碳化、积炭和金属粉尘化的外锡化物保护层、产生这种结果是因为当置于典型的脱氢温度如高达约 **816** ℃ 下，锡与钢反应形成铁—镍锡化物。镍优选从钢表面析出留下富铬钢层。在某些情况下，希望从不锈钢上除去铁镍锡化物层以露出富铬钢层。

例如，发现当锡贴面涂到 304 号不锈钢上且在约 **649** ℃ 下加热时，获得含约 17%的铬且基本无镍的富铬钢层，相当于 430 号不锈钢。

镀层、贴里或涂层可通过包括电镀、汽相沉积和浸渍富铬不锈钢在熔融金属浴中的方法来施涂。当涂金属锡到富铬钢上时，希望改变金属镀层、贴面或涂层的厚度以实现所希望的耐碳化、积炭和金属粉尘 化。这可通过例如调节富铬钢在熔融锡浴中浸渍时间来完成。这也将影响所得富铬钢涂层的厚度。也可以改变固化温度或改变被

涂敷富铬钢的组成以控制在所制备的富铬钢层中铬浓度。

另外发现锡化物保护的钢能通过一个包括涂敷氧化物涂层，优选氧化铬如 Cr_2O_3 的后处理工艺进一步保护使其免于碳化、金属粉尘化和积炭。该涂层可敷到几微米。氧化铬层能通过各种方法包括：涂铬酸盐或重铬酸盐涂料随后还原，用有机铬化物蒸汽处理或施金属铬镀层随后将所得镀铬钢氧化来施涂。

在实施时，优选耐磨蚀料可以以涂料类配方(下面称"涂料")形式涂到新的或现有的反应器系统中，这类涂料能通过喷涂、刷涂、铸涂等涂到反应器系统表面如不锈钢表面。最优选的是这类涂料是可分解的反应性涂料，它还原气氛中加热时能还原成反应性金属优选形成金属锡化物(如铁锡化物和镍/铁锡化物)。

除了涂层厚度外，涂料的粘度和其它性质也是重要的。粘度应使涂料容易涂敷并且不会由于重力成滴或淤积。涂料在涂到反应器表面后也应可干燥。涂成后涂料的厚度应为 **12.7 到 381μm，优选 25.4 到 254μm 最优选 50.8 到 203.2μm .**

金属涂料特别是涂料优选在用氢气还原下制备。固化优选在无烃下进行。当锡涂料涂成上述厚度时，最初的还原条件将导致锡迁移以覆盖未涂布的微小范围(如焊接点)这将完全涂布基底金属。这种固化获得例如坚固的保护层，优选 **12.7 到 381μm 厚**，更优选25.4到101.6μm厚，含金属互化物。当使用锡时，形成锡化物层如铁和镍的锡化物。显微镜分析很容易确定该层的厚度。为便于测量涂料和涂层厚度，制备一个相当于涂布后的反应器表面的试样。这些试样在与处理反应器相同的条件下进行处理。这些试样能用来确定涂料和涂层厚度。

对于含锡涂料，优选在低于典型的脱氢温度下进行初步固化。固化温度在260 ℃到 593 ℃，优选482 ℃到 538 ℃（特别是对于含氧化物涂料）能提供一个耐碳化涂层，它能防止铬并入到锡化物涂层中，这种不希望并入降至最低。

作为一个适宜涂料固化的例子，包括涂敷部分的系统用 N_2 加压，随后加 H_2 以 H_2 的浓度大于或等于 50%，将反应器进口温度以 10 - 38 ℃/hr 的速率升至 427 ℃。随后，以10 ℃/*hr* 的速率将该温度升至510—524 ℃，并在该范围保持约 48 小时。固化也可在纯 H_2 中在 538 ℃到 649 ℃下保持 2—24 小时来完成。

如上所述，对于锡化物保护层，固化温度将影响保护层的特性。因此在固化保护层时应小心。例如，当通过镀锡将锡化物施到 *INCOLOY*800 基底（富镍钢）上时，置于低固化温度即在343 ℃3 周观察到形成离散的铁和镍锡化物相；在外部有不可接受的反应性镍相。但置于高温即343 ℃ 一周，随后在 1000°*F* 下 2 周观察到提供了可接受的锡化物相，其中锡化物重新组成了在每个锡化物相中有相当丰度的镍和铁。置于甚至更高的温度下即在343 ℃下一周随后在 538 ℃下一周和在 649 ℃下一周表明锡化层和层下的富碳化物组成发生变化，形成了潜在反应性富镍锡化物，特别在保护层表面。关于这一点，当在高温下固化和操作时，据信例如在涂料配方中的铁的包合物是有效的防范措施。

含在镀层、贴面或其它涂层中的金属或金属化合物优选在能有效地产生熔融金属和/或化合物条件下固化。这样，锗和锑涂料优选在 538 ℃和 760 ℃下固化。

最优选按本发明使用的涂料含至少 4 个组分（或它们功能等价

物)：(*i*) 可用氢分解的锡化合物，(*ii*)溶剂体系，(*iii*)细粉末金属锡，和(*iv*)氧化锡作为可还原的泡沫/分散/粘合剂。该涂料应含细粉末固体以将沉淀降低最低且不应含非反应性物料，它将阻止反应性锡与反应器系统表面的反应。

作为可用氢分解的锡化合物，辛酸锡是特别有用的。这种化合物本身的商业配方是可商购的且将在钢表面部分干燥至几乎像口香糖层；一种不龟裂和/或开裂的层。这种性质对于用于本文中的任何涂料组合物都是优选的因为涂敷后的材料在用氢气处理前可能储存几个月。而且如果零部件是在装配前涂敷，它们在组装期间必须耐修整。如上所述，辛酸锡是可商购的。它比较廉价且能平缓地分解成反应性锡层，该层在氢气中低至**316** ℃下形成铁锡化物。

但辛酸锡在涂料中不能单独使用，因为它不足够粘。即使溶剂从中蒸发出去，余下的液体仍将成滴并在涂敷后的表面上移动。实际上如果它用来涂敷水平管，它将在管底部淤积。

组分(*iv*)，氧化锡泡沫/分散/粘合剂是多孔含锡化合物，它能使有机金属锡化合物膨胀并在还原气氛中仍能还原或反应性锡。氧化锡能用胶态磨加工成耐快速沉降的细粉末颗粒。加氧化锡将使涂料干燥成可触摸和耐渗散的涂层。

不像通常的涂料增稠剂，组分(*iv*)的选择应使其固化时成为涂层反应性部分。它不像形成的硅石是惰性的；典型的涂料增稠剂在处理后将留下一个非反应性表面涂层。

细粉末金属锡组分(*iii*)的加入确保金属锡可与欲涂敷的表面在尽可能低的温度下甚至在非还原气氛中也能发生反应。锡粒径优选为 1 到 5 微米，这使得金属锡完全覆盖欲涂敷的表面。非还原性

条件可能出现在涂料干燥和管线焊接期间。金属锡的存在确保了甚至当部分涂层未完全还原时，金属锡的存在将反应和形成所希望的锡化物层。

溶剂应该是无毒的，且当需要时能有效地赋予涂料可喷涂和可分散性。它也应该快速蒸发并也是可用氢分解的锡化合物的溶剂。虽然需要时可使用己烷和戊烷但最优选异丙醇。但丙醇有可能沉淀有机锡化合物。

在一个实施方案中，使用由 20% *Tin—Ten—Cem*（作为在辛酸中的辛酸亚锡或作为在新癸酸中的新癸酸亚锡含 20%的锡），氧化锡，金属锡粉末和异丙醇组成的锡涂料。

带铁反应性涂料在本发明过程中也是有用的。更具体地说，加细磨的颗粒铁或溶解的铁到锡涂料中是有利的。据信铁稀释了锡化物涂层中的镍（*Ni* 锡化物不如 *Fe* 锡化物耐积炭和金属粉尘化）且也降低了铬从钢向涂层中渗散的量。通过加颗粒铁或溶解后的铁，由于形成了 *Fe* 锡化物而增强了保护。当加铁到锡涂料时，优选涂料中锡与铁重量比在 10/1 到 1/1，优选 5/1 到 2/1。优选的铁化合物包括细粉末铁和氧化铁粉末，铁盐如 $FeCl_3$ 和有机金属铁化合物如二茂铁。

加铁到含锡涂料中赋予其有价值的优点，具体地说：(*i*)它有助于涂料的反应形成铁锡化物由此起助剂的作用；(*ii*)它稀释了锡化物层的镍浓度由此提供更好的抗积炭保护；和(*iii*)它使涂料具有铁锡化物的抗积炭保护即使基底表面不能很好反应。

如上所述，其它耐碳化金属如铜、砷、锑、铋、铬、黄铜、锗、镓、铟、铅、硒、碲及其混合物也可用在或用作保护涂层。例如，锑和锗涂

料可使用锑和锗的金属硫化物，氧化物，卤化物或其混合物制备。在 538 ℃到 760 ℃ 下还原使这些金属涂层牢固地粘接到反应器系统表面。据信硫化物(和卤化物)涂料特别有用，因为它们是自助熔的。因此它们将形成明显附着和强粘性的涂层或金属互化层。

铬涂料在本发明中也是特别有用的。优选使用含卤化铬的涂料，特别是氯化铬($CrCl_2$ 和 $CrCl_3$)。卤化铬基涂料是自助熔的且形成强粘性涂层。铬涂层的一个优点是它们不会导致液态金属脆裂。铬涂料优选比锡涂料高的温度下还原以获得含金属铬涂层。可用的还原温度是大于 649 ℃ ，优选约 760 ℃ 或更高。

另一种获得用于本发明中的令人满意的保护层的方法是通过使用用于可脱氢烃脱氢的新催化剂负荷以生产含同样碳原子但较少氢原子的产品。同样用粘接的锡化物保护层作例子，催化剂复合物能用降低碳化量的锡粉尘处理。该锡粉尘将提供一个在反应器系统内形成厚度不到 1 微米的保护锡化物层的锡源。锡化物层防止或抑制了脱氢过程中的碳化。人们观察到在反应器系统内所需表面上锡形成一连续平滑的锡化物层。

因此，术语“催化剂负荷”是指同样适合用于可脱氢烃脱氢的用在脱氢期间能有效降低或抑制碳化量的锡粉尘“表面处理”过的催化剂复合物。“表面处理”包括各种与催化剂复合物接触的方式，但不包括锡粉尘粘接到或在复合物中。

作为“表面处理”的例子，催化剂颗粒或类似物可放在反应器中，锡粉尘可在催化剂颗粒或类似物上分散以使锡粉尘与催化剂复合物表面接触和/或处于相邻催化剂复合物颗粒间隙中。

“表面处理”不包括如先有技术中教导的均匀分散元素锡在整个

催化剂复合物中或表面浸渍锡到催化剂复合物中。即“表面处理”不包括使锡粉尘成为催化剂复合物实际的一部分、即在锡和余下催化剂复合物之间形成键，这样锡将妨碍在反应器系统表面上形成锡化物层。在这一点上，用来处理催化剂复合物表面的锡粉尘不应与用于催化剂复合物中的“锡改性剂”相混淆。锡改性剂是用来抑制异构化和裂解活性的催化剂复合物的实际的一部分，而锡粉尘是对用来抑制反应器系统中积炭、碳化和金属粉尘化的催化剂复合物的表面处理。

优选锡粉尘的用量应足以抑制在可脱氢烃脱氢期间发生的碳化。该量可包括约 0.1 到约 20%(重量)，但最终取决于欲保护的反应器表面。当然所用量减少越经济。锡粉尘的粒径为约 0.1 到 25 微米，更优选约 1 到 5 微米。在任何情况下，锡粉尘的用量和粒径应该使得锡化物层在反应器内所需表面上形成。

当然“表面处理”也可使用在反应器所需表面上形成保护层的其它金属来进行，这些其它金属包括但不限于锑、砷、铋、锗、铟、铅、硒和碲。

为更完整地理解本发明，下列实施例用来说明本发明的一些方面。但应该明白本发明不受这些具体细节的限制。

实施例 1

将一个锡化物保护层设置在一个 304 型不锈钢网上。具体地说将网试样镀锡并置于丙烷和氢(丙烷为 7%)甲苯为 1%的碳化气氛中。在该气氛中于 **621** ℃ 下连续 14 周、周期性的在高温和低温间进行温度循环。

实验完成后，将网试样置于环氧树脂中磨光和擦亮以用岩相和

扫描电子显微镜观察。没观察到锡化物层的剥离或有害的化学变化。附图是 试样结构的显微照片图。从该显微照片上可辨认出三个主要区。数字1表示不锈基底区。数字2表示贫镍、富碳化物不锈钢粘接层的中间区。数字3是富镍锡化物保护层区。用数字4和5表示的分别出现在碳化物和锡化物相中的包合物锡化物包合物(4)和碳化物包合物(5),它们将保护层粘接。可以看出,基本上所有这些包合物连续从它们源相中延伸出。富碳化物、贫镍不锈钢中间粘接层和富镍锡化物保护层间的界面是不规则的但无间断。

实施例2

将一锡化物347型不锈钢试样(长3*cm* 宽1*cm*)用含锡涂料涂敷。该涂料通过混合下列物料来制备:7份重量 ***Tin Tem Cem*** (***Mooney Chemical Co***,),6份重异丙醇,14份重锡粉末(1—5微米),14份重氧化锡(—325目)和5%Fe_2O_3。将涂敷后的试样然后在氢气中于 **538** ℃ 下进行还原48小时,得一个固化后的耐碳化和耐磨蚀保护层。观察到的保护层厚度约为**12.7到25.4μm** 。目测试样证实为100%的保护层覆盖。将试样放在一反应器中其中在氧氯化(O_2、Cl_2+*HCl* 和 H_2)条件下进行催化剂床层移动。试样在该环境大于**427** ℃ 到大概高达**1093** ℃下维持2个月。

然后取出试样并观察,它具有灰棕色外观。从一端切下约1/4英寸试样,将该1/4英寸试样置于环氧树脂中,磨光、擦亮以供岩相和扫描电子显微镜(*SEM*)分析。通过反射光或通过电子背反射像*SEM*)分析。通过反射光或通过电子背反射像 *SEM* 观察擦亮部分表明在试样所有面上都形成一个光滑连续涂层。该实验表明按本发明涂锡化物保护层提供了一个在工业规模条件下足以耐磨蚀的保护

层。

实施例 3

在含卤气氛中进行一些工业脱氢过程。卤素的存在对原料钢有有害的影响。本发明的保护层对将钢与这样卤素的影响隔离开来是令人惊奇地有效。本发明的一些保护层甚至在高卤素浓度下也是有效的。

下列试验是为证实保护层用来将底金属与含卤气氛隔离效果的。这些试验是在 *Lindberg* 石英管炉中进行的。

在 **538** ℃和 **649** ℃ 下于一氯甲烷存在下中将涂有锡化物保护层和铬保护层的不锈钢试样进行试验 21 小时。试样放在位于管式炉热区的开口石英皿中。管式炉用氮气冲洗几分钟。然后将试样暴露到烃气体中。对于使用 10000*ppm* 卤素的试验，气体为在氢气中 1% 的 CH_3Cl。对于使用 1000*ppm* 卤素的试验，气体为在氢气和丙烷(丙烷为 7%)中的 0.1%的 CH_3Cl。气体流速在常压下为 25 到 30*cc/min*。将试样快速升至操作温度。

试验结果示出在下表中。“*pass*”表示试样在金属表面没形成明显量的焦炭。“*Fail*”表示不合格

表
氯化物的影响

实施例	MeCl 的量. ppm	温度℃	生钢	锡化物保护层	铬保护层
1	10,000	538	Fail	Pass	Pass
2	10,000	649	Fail	Fail	Pass
3	1,000	649	Fail	Pass	Pass

结果表明锡化物保护层能在 **649** ℃ 下耐高卤浓度但在 **649** ℃ 下无效。铬保护层在所有的试验条件下均有效。

对比例 1

由外径 **6.35mm** 长 **222.25mm** 的 316 不锈钢无缝管制成反应器管，用肥皂和水清洁欲暴露在烃中的反应器表面并用有机溶剂干燥。将反应器预热并维持在 **677** ℃ 下。与以 20*cc/min* 速率的氢气一道将以 25*μl/min* 速率的甲苯加入反应器中。将反应器压力维持在约 **689KPa**。当操作 65.6 小时后检查发现由于碳化形成的焦炭使反应器完全堵塞。

对比例 2

按对比例 1 所述的方式制备反应器管。将反应器预热并维持在 **760** ℃ 下。与以 20*cc/min* 的速率的氢气一道将 25*μl/min* 的甲苯加到反应器中。将反应器的压力维持在约 **689KPa** 。在操作 5—7 小时后检查发现由于碳化形成的焦炭，反应器被完全堵塞。

实施例 4

由外径 **6.35mm** 长**222.25mm** 的 316 不锈钢无缝管制成一反应器管，用肥皂和水清洁欲暴露在烃下的反应器表面，然后用有机溶剂干燥。然后通过将一锡涂料倾到反应器一端，排出过量的，再将锡涂料倾入反应器另一端，排出过量的并在约 **566** ℃ 下固化该涂层约 40 小时，以涂敷反应器，用于涂敷反应器的锡涂料是通过混合下列物料制成的：7 重量份 *Tin Ten Cem*(*Mooney Chemical ,Co.*)，6 重量份异丙醇，14 重量份锡粉末(1—5 微米)和 14 重量份氧化锡(—325 目)和 5%Fe_2O_3。在 1400°*F* 下将与以 20*cc/min* 速率的氢气与以 24*μl/min* 速率的甲苯一道加入反应器约 596 小时。没有堵塞产生但

在排出系统中的操作问题导致停车。

实施例 5

按实施例 4 所述的方法制备一反应器，区别在于在涂料中不使用 Fe_2O_3。向维持在 **677 ℃和 689KPa** 的反应器中以 25*μl/min* 速率的甲苯以 20*cc/min* 速率的氢气加入到反应器约 88 小时。然后将温度升至 **760 ℃**。继续反应直至操作约 303 小时。反应器没有堵塞。

实施例 6

如实施例 4 所述制备一反应器管。将反应器预热并维持在**760 ℃**下。与以 10*cc/min* 速率的氢气一道将以 25*μl/min* 速率的甲苯加到反应器中。反应器压力维持在约**689KPa**。在将原料切换成正己烷前让反应进行至少 597 小时。在约 600 小时操作期间反应器未堵塞。

实施例 7

如实施例 5 所述制备一反应器管。将反应器预热并维持在**760 ℃**下。以 25*μl/min* 速率将含 50*ppm*CS_2 的甲苯与以 10*cc/min* 速率的氢气一道加入反应器中。将反应器维持在约**689KPa**。在操作约 44 小时后，甲苯原料中的 CS_2 的量降至 5*ppm*。在操作 719 小时后，甲苯原料中 CS_2 的量降至 0.5*ppm*。操作 1079 小时时反应器未堵塞，但操作 1219 小时时由于排出系统操作问题发生堵塞。

实施例 8

如实施例 5 所述制备一反应器管。将反应器预热并维持在**760 ℃**下。将以 25*μl/min* 的速率的含 50*ppm* CS_2 的甲苯与以 10*cc/min* 的氢气一道加到反应器中。将反应器压力维持在约**689KPa**。操作约 695 小时时将反应器停止。无堵塞现象。

用显微镜观察，硫对保护层无可检查到的影响。

对比例 3

通过加入 0.25*wt*%的锡改性剂将载铂沸石催化剂复合物改性。该催化剂复合物以有 24—42 目和堆积密度约 0.7*g/cc* 的粗碎颗粒使用，催化剂复合物也进行了预硫化。反应器温度为 **593** ℃，常压，5*LHSV* 和 H_2/HCl 比为 3/1，将异丁烷加到使用锡改性的硫化催化剂复合物的石英反应器。锡改性硫化催化剂复合物转化 50%的异丁烷成异丁烯，选择性为 88%。

对比例 4

在反应器温度为 **565** ℃ 下重复对比例 3，锡改性的硫化催化剂复合物将 35%异丁烷转化成异丁烯，选择性为 92%。

对比例 5

在不锈钢反应器中反应器温度为 **593** ℃ 下重复对比例 3。锡改性的硫化催化剂复合物将 42%的异丁烷转化为异丁烯，选择性为 79%。

对比例 6

于 **538** ℃ 下在不锈钢反应器中使用未硫化催化剂和含 50*ppm* H_2S 的异丁烷重复对比例 3。催化剂复合物将 18%的异丁烷转化成异丁烯，选择性为 94%。该实施例表明在烃原料中硫的有害影响。

实施例 9—11

在实施例 9 中，使用用 10*wt*%的"*pixie Dust*"(一种 1—5 微米粒径的锡粉末)表面处理的催化剂和原料中不含硫重复对比例 6。表面处理后的催化剂复合物将 50%的异丁烷转化为异丁烯，选择性为 93%，200 多小时无焦炭堵塞。在实施例 10 中，重复实施例 9，表面处理后的催化剂将 46%的异丁烷转化为异丁烯，选择性为 94%，

200 多小时无焦炭堵塞。在实施例 11 中在反应器温度为 **621** ℃ 下重复实施例 9，表面处理后的催化剂将 57% 的异丁烷转化为异丁烯，选择性为 94%，200 多小时无焦炭堵塞。

实施例 12

通过加入 0.25*wt*% 的锡改性剂将 *L*—沸石催化剂复合物改性。催化剂复合物以 24—42 目和堆积密度为约 0.7g/cc 的粗碎颗粒使用。在反应器温度为 **649** ℃，常压，5*LHSV* 和 H_2/HCl 比为 1/1 下将丙烷加到使用表面处理后的催化剂复合物的涂锡不锈钢反应器中。表面处理后的催化剂复合物将 48% 的丙烷转化成丙烯，选择性为 88%，系统中无硫，在长时间即约 120 小时运转后无焦炭堵塞。

虽然本发明已用优选的实施方案进行了描述，但本领域技术人员可使用各种变型和改性，因此对上述优选实施方案的多种变型和改进对本领域普通技术人员是显而易见的，并且应在下列权利要求书定义的本发明范围内。

说　明　书　附　图

