

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 15/46

C07C 15/04

C07C 15/06 C07C 5/333

C07C 4/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96110391.4

[45]授权公告日 2001 年 4 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1064340C

[22]申请日 1996.6.7 [24]颁证日 2000.12.15

[21]申请号 96110391.4

[30]优先权

[32]1995.6.7 [33]US [31]472,590

[73]专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国德克萨斯州

[72]发明人 J·R·布特勒 J·T·梅里尔

[56]参考文献

CN87102929A 1987.11.18 C07C15/46

US5053572 1991.10.1 C07C4/02

审查员 陈 伟

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 乙苯脱氢制备苯乙烯的方法

[57]摘要

一种使用具有不同选择性催化剂的多级床层径向反应器使乙苯脱氢制备苯乙烯的方法,所述方法包括使乙苯通过在多个串联排列的脱氢反应器中的脱氢催化剂床层,其中至少第一个上述反应器含有高选择性脱氢催化剂,至少最后一个上述反应器含有低选择性脱氢催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种乙苯脱氢制备苯乙烯和芳烃的方法，所述方法包括使乙苯通过在至少两个串联排列的脱氢反应器中的脱氢催化剂床层，其中，至少第一个上述反应器含有高选择性脱氢催化剂，至少最后一个上述反应器含有低选择性脱氢催化剂。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述方法包括使乙苯通过三个串联排列的脱氢反应器中的脱氢催化剂床层，其中上述高选择性催化剂包含在最初两个上述反应器中，第三个反应器含有上述低选择性催化剂。

3. 权利要求 1 的方法，其中，上述高选择性催化剂是氧化铁脱氢催化剂，上述低选择性催化剂是比上述高选择性催化剂显示较低的对苯乙烯制备的选择性的氧化铁脱氢催化剂。

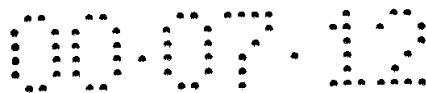
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法包括使气态乙苯通过在至少两个串联排列的垂直的径向床层脱氢反应器中的脱氢催化剂床层，其中至少第一个上述反应器含有高选择性脱氢催化剂，至少最后一个上述反应器含有低选择性脱氢催化剂。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述反应器包括至少三个反应器，所述高选择性脱氢催化剂包含在至少最初两个所述的反应器中，所述的低选择性催化剂包含在至少最后的所述反应器中。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述方法包括使气态乙苯通过在至少两个串联排列的垂直的径向床层脱氢反应器的氧化铁脱氢催化剂床层，其中，至少第一个上述反应器含有高选择性氧化铁催化剂，至少最后一个上述反应器含有低选择性氧化铁脱氢催化剂。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述反应器包括至少三个串联的反应器。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述的反应器在 $482-663^{\circ}\text{C}$ 温度下，在 $5.5 \times 10^4 - 1.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下和 30—122 米/秒的流速下运行。



说明书

乙苯脱氢制备苯乙烯的方法

本发明涉及苯乙烯制备领域，更具体地说，公开了用于乙苯脱氢制备苯乙烯单体的方法和包括反应器容器的设备。

在苯乙烯制备领域中，人们已知使乙苯(“EB”)在 $538^{\circ}\text{C} - 649^{\circ}\text{C}$ ($1000 - 1200^{\circ}\text{F}$) 的高温和约 $6.9 \times 10^4 - 1.4 \times 10^5 \text{Pa}$ ($10 - 20 \text{PSIA}$) 的压力下，在脱氢催化剂，例如氧化铁存在下反应，从而从苯环上的乙基中脱去氢形成苯乙烯单体。上述方法通常在一组苯乙烯径向反应器中进行，该反应器通常称之为EB脱氢反应器。脱氢反应器通常是直径约 1.5-9.1 米(5-30 英尺)或更大和长度约 3.0-30 米(10-100 英尺)或更长的很大尺寸的细长垂直园柱的结构。该反应器的通常结构为由位于垂直反应器的底部中心的进口输入乙苯气体，气体向上流过环形区域，径向向外流过氧化铁或其他合适的脱氢催化剂的多孔催化床层，随后向上流过外部环形区域到达反应外壳顶部的出口。由于通过催化剂床层的乙苯流体是径向方向的，这些反应器有时称为“径向”反应器。

在苯乙烯制备领域的技术人员通常认为，装有氧化铁脱氢催化剂的多级、径向床层、EB 反应器中最佳排列方式是在最初的一个或两个反应器中装入低选择性的脱氢催化剂。在下游的反应器中装入高选择性的脱氢催化剂。本文中“选择性”在本领域的技术人员认为，指的是催化剂选择性地制备较高含量的所需苯乙烯和较低含量的不需要的甲苯和苯的能力。“活性”被认为是对于原料每次流过催化剂时催化剂转化一定百分数的乙苯为芳烃的能力。

尤其适用于由乙苯制备苯乙烯的径向反应器在 1994 年 10 月 25 日授予 Butler 等人的 US5358698 中公开，该专利列为本文参考文献。

然而,人们发现,在使用多级径向床层反应器和最佳氧化铁催化剂时,将低选择性催化剂安装在高选择性催化剂的上游是不理想,在试验这种排列方式时,结果是活性和生产能力下降,由此使人们相信多级反应器不能采用不同选择性的催化剂。

本发明公开了一种使用具有不同选择性催化剂的多级床层径向反应器使乙苯脱氢制备苯乙烯的方法,其中在上游反应器中使用高选择性氧化铁催化剂,随后在下游的一个或多个反应器中使用低选择性催化剂。

本发明的使乙苯脱氢制备苯乙烯和芳烃的方法包括使乙苯通过在至少两个串联排列的脱氢反应器中的脱氢催化剂床层,其中至少第一个上述反应器含有高选择性脱氢催化剂,至少最后一个上述反应器含有低选择性脱氢催化剂。

在本发明的方法中包括使乙苯通过三个串联排列的脱氢反应器中的脱氢催化剂床层,其中上述高选择性催化剂包含在最初两个上述反应器中,第三个反应器含有上述低选择性催化剂。所述高选择性催化剂最好是氧化铁脱氢催化剂,上述低选择性催化剂是比上述高选择性催化剂显示较低的对苯乙烯制备的选择性的氧化铁脱氢催化剂。

本发明的方法包括使气态乙苯通过在至少两个串联排列的垂直的径向床层脱氢反应器中的脱氢催化剂床层,其中至少第一个上述反应器含有高选择性脱氢催化剂,至少最后一个上述反应器含有低选择性脱氢催化剂。其中所述反应器包括至少三个反应器,所述高选择性脱氢催化剂包含在至少最初两个所述的反应器中,所述的低选择性催化剂包含在至少最后的所述反应器中。

本发明的方法包括使气态乙苯通过在至少两个串联排列的垂直的径向床层脱氢反应器的氧化铁脱氢催化剂床层,其中,至少第一个上述反应器含有高选择性氧化铁催化剂,至少最后一个上述反应器含有

低选择性氧化铁脱氢催化剂。其中所述反应器包括至少三个串联的反应器。所述反应器在约 482—663°C (900—1225°F) 温度下, 在 5.5×10^4 — 1.5×10^5 Pa (8—22 PISA) 压力下和 30—122 米/秒 (100—400 英尺/秒) 的流速下运行。

附图是包括进行本发明的反应器体系的多级、垂直的径向床层反应器容器的截面示意图。

参见附图, 典型的多级床层反应器系统通常用三个垂直径向床层脱氢反应器 10, 110 和 210 表示。每个 EB 脱氢反应器容器具有长的外层园柱形壳体 11, 其封住同轴地位于圆柱形外壳 11 的内层圆柱形移动部件 12。壳体 11 和移动部件 12 通常是园柱形的, 这意味着从垂直于这两个容器的轴中心线的截面图看, 是园环形的。壳体 11 优选是环状垂直园柱体, 移动部件是非环状园柱体例如锥形或园台形。移动部件 12 同轴地位于壳体 11 中, 这意味着两个结构的中心轴彼此同心。

具有相对大的横截面面积的入口管 13 连接位于壳体 11 底部的中心进料口 14。入口管 13 优选也是圆柱形截面, 从水平方向转动 90°后进入容器。入口管 13 有一组固定于其内壁的流体挡板 16, 以控制流过的氢流和抵消在管道 13 中转弯的直角作用。

壳体 11 中同轴安装的园柱形移动部件 12 用于在中间形成环形催化区域 18。园柱形的环形催化剂床层 19 位于移动部件 12 和壳体之间。在催化剂床层 19 的外壁上安装一组径向向外伸展的流体挡板 20, 其径向向外伸展以进一步引导气流流过催化剂床层和进入径向方向, 从而避免轴向流动和进一步缓和流过催化剂床层的气流。

催化剂床层 19 包括由钻孔的或多孔的内壁和同样多孔或钻孔的外壁组成的同轴园柱形催化剂壳体。优选的是, 催化剂壳体足以使流速达到最大, 但仍使脱氢催化剂保留在内壁和外壁之间。在催化剂床层 19 中使用的典型催化剂是不同选择性的氧化铁催化剂, 它将在下文更详

细的描述。

入口管 13 的流动面积大小和移动部件 12 和催化剂床层 19 之间的环形区域 21 面积的大小优选为约 2:1, 环形区域面积 21 是入口管 13 的截面积值的约 2 倍。此外, 在催化剂床层 19 和壳体 11 之间的环形区域是环形流动区域 21 的约 5-6 倍。

三个垂直 EB 脱氢反应器 10, 110 和 210 的每一个均结构相似, 有关于反应器容器 10 的描述也适用于第二和第三反应器。

反应器 10 有与出口管 26 连接的出口 25, 出口管连接反应器 110 的入口管 113。同样, 反应器 110 有出口 125, 其连接管道 126, 它接着连接第三反应器 210 的入口 213。反应器 210 有出口 225, 其连接含有最终苯乙烯单体的产物物流管道 226。

根据本发明, 安装在反应器 10 中的催化剂床层 19 和在反应器 110 中的催化剂床层 19 优选是高选择性的氧化铁催化剂, 例如由 Criterion catalyst Inc. of Houston, Texas 销售的名称为 025HA 的催化剂。相反, 在反应器 210 中的催化剂床层 19 是低选择性的氧化铁催化剂, 例如由 Criterion catalyst Inc. 销售的名称为 025HB 的催化剂。如上文所述, 常规技术表明, 低选择性催化剂应用于第一和/或第二反应器中, 高选择性催化剂应安装在其余的下游反应器中。然而, 我们发现, 与该情况相反, 当使用最佳的氧化铁 EB 脱氢催化剂时, 将低选择性催化剂安装在最初的反应器中导致活性和产率的损失。因而, 含有上述 Criterion 氧化铁催化剂的高选择性催化剂安装在上游反应器 10 和 110 中, 而上述 Criterion 低选择性氧化铁催化剂安装在其余的下游反应器 210 中。这种非常规的催化剂排列方式的结果是附图中的乙苯脱氢系统能以高选择性和高活性和长时间的没有产率损失的活性周期进行有效的操作。因此, 与低选择性催化剂必须安装在高选择性催化剂之前的常规观点相反, 本发明公开了一种采用多级径向床层垂直反应

器的系统,其中使用高度优化的用于乙苯脱氢的氧化铁催化剂,并将高选择性催化剂安装在低选择性催化剂的上游或之前。

在典型的操作过程中,EB 原料进料管 13 通过容器 10 的下部进口输入上游反应器容器 10 中,EB 原料由进口进入位于催化剂床层 19 内的环形区域。气体随后径向向外流过催化剂床层 19,并在其中脱氢制成苯乙烯和其他芳烃。在每个反应器中的操作条件优选为约 482—663 °C (900—1225°F), 约 5.5×10^4 — 1.5×10^5 Pa (8—22 PISA) 压力。反应器中的流速为约 30—122 米/秒 (100—400 英尺/秒), 通过反应器的优选的总流速为约 61—91 米/秒 (200—300 fps)。

尽管为了理解本发明的一般原理,本文描述了本发明的优选的实施方案,显然,在所述的脱氢反应器体系中可进行各种改变和改进而不会违背这些原理。例如,在本发明的优选实施方案中使用特殊的 CRITERION 氧化铁催化剂,但我们认为,本领域技术人员相反地可采用其他脱氢催化剂,而得到类似的结果。其他改变对于本领域技术人员是显而易见的。因而本发明显然覆盖用于说明而公开的本发明的特殊实例的所有变化和改进,它们没有脱离本发明的精神和范围。

其中要求保护全部持证或持权的本发明的实施方案由下文定义:

说明书附图

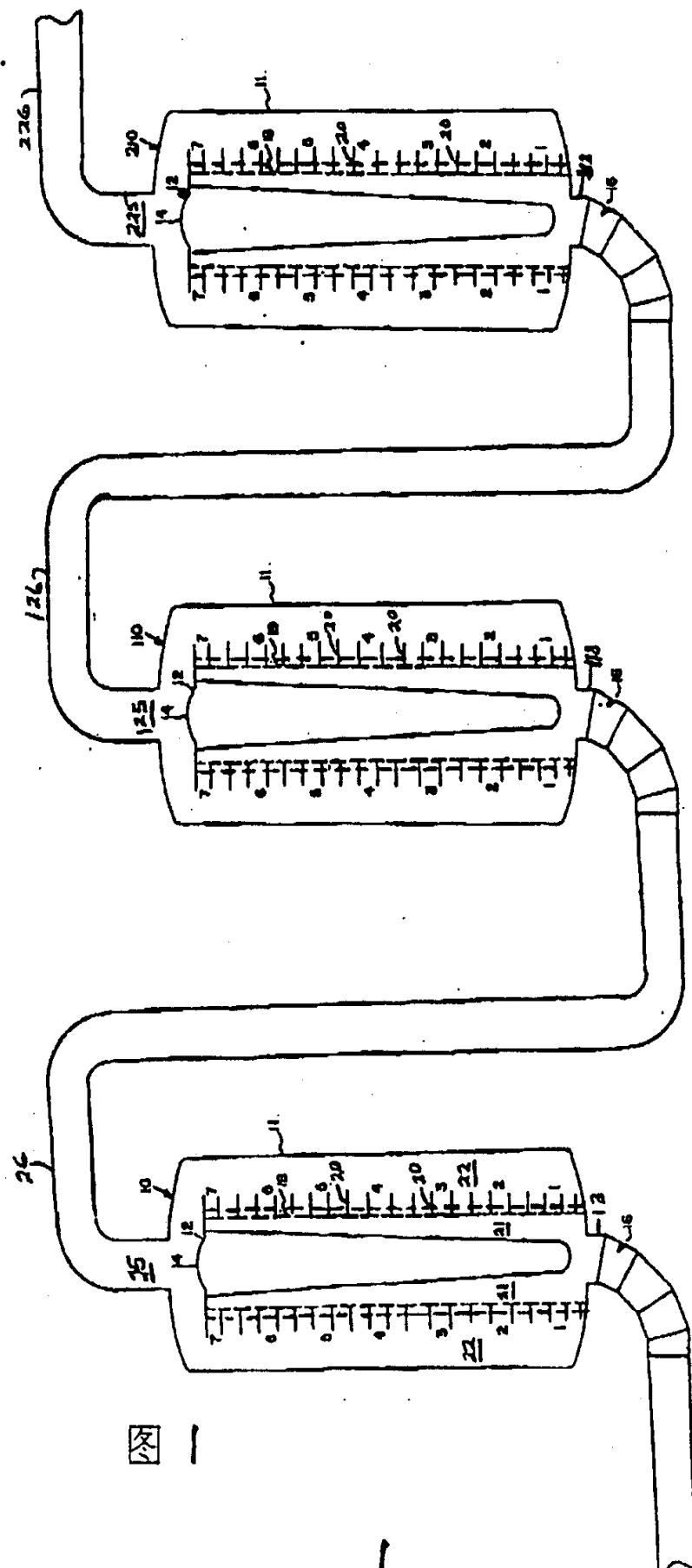


图 1