

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 8/24

C07C253/26

C07C255/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96119942.3

[45]授权公告日 2000 年 12 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1059358C

[22]申请日 1996.8.23 [24]颁证日 2000.9.9

[21]申请号 96119942.3

[30]优先权

[32]1995.8.24 [33]US [31]519,011

[73]专利权人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 M·L·韦格纳 小 T·J·堡曼

[56]参考文献

US4246192 1981. 1. 20 C07C120/14

审查员 朱宝华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

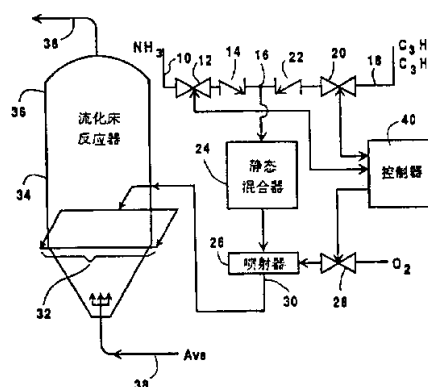
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 将氧气与反应物流一起注入流化床反应器的方法和装置

[57]摘要

本发明提供给流化床反应器提供含氧气体和气态反应物流的系统,其中喷射器使反应物流中夹带含氧气体。而进料管线将喷射器与反应器的流化床连起来并且反应气流和含氧气体直接送去与流化床接触。控制器控制含氧气体和气态反应物的量以使进料注入点的流化床催化剂不会缺氧。为保证安全,组合的进料和氧气流中反应物量保持在可燃性上限以上,优选安全系数为至少 28%。该系统实施方案之一是用包括氨、丙烯和氧气的进料物流制备丙烯腈。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 给流化床反应器提供含氧气体和气态反应物流的混合物而将其制成产品的系统，其中包括：

5 与所述流化床反应器相连的第一含氧气体源；

反应物流；

使第二含氧气体被夹带进入所述反应气流的喷射器装置；

将所述喷射器装置与所述反应器的流化床相连以使所述反应物流和被夹带的第二含氧气体直接与所述流化床接触的进料装置；以及

10 控制送入所述喷射器装置的所述第二含氧气体进料以使所述反应气流夹带足够的氧气，从而保证所述流化床中生产所述产品所需的所述反应气流进料和被夹带的第二含氧气体注入点获得充足的氧气的控制装置。

2. 权利要求1的系统，其中所述反应气流包括氨和丙烯并且所述第二含氧气体是氧气。

3. 权利要求2的系统，其中所述流化床包括将所述氨，丙烯和氧气转化成丙烯腈的催化剂，所述第一含氧气体是空气，而所述控制装置控制所述喷射器装置的氧气进料以使所述氨和丙烯气流夹带足够的氧气，从而保证所述流化床催化剂接收到足够的氧气以防止在所述气流进料注入点缺氧。

4. 权利要求3的系统，其中所述控制装置与包括所述反应气流的多个气态反应物源相连并且调节所述气态反应物和氧气的进料以保证将所述反应气流和氧气保持在可燃性上限以上。

5. 权利要求1的系统，其中所述调节所述反应气流中的气态进料和
25 第二含氧气体以保证组合的所述反应气流和第二含氧气体保持在可燃性上限以上。

6. 权利要求5的系统，其中所述喷射器装置包括：

将所述混合器装置与所述进料装置相连的管线；以及

位于所述管线中，与该管线中的气流交叉并且与所述第二含氧气体源相连的管道，所述管道中装有朝向所述管线下游以将所述第二含氧气体注入所述反应气流的开孔。

5 7. 权利要求 6 的系统，其中所述管道为环形并且为所述第二含氧气体提供连续的内部流道。

8. 给流化床反应器提供含氧气体和气态反应物流的混合物而将其制成产品的方法，其步骤包括：

使含氧气体被夹带进入所述气态反应物流；

10 将所述气态反应物流和被夹带的第二含氧气体直接送去与所述流化床接触；以及

控制所述含氧气体的进料以使所述气态反应物流中夹带足够的氧气，从而保证在生产所述产品所需的所述气态反应物流和被夹带的含氧气体的进料注入点获得充足的氧气。

15 9. 权利要求 8 的方法，其中所述气态反应物流包括氨和丙烯，所述含氧气体是氧气并且所述流化床包括将所述氨，丙烯和氧气转化成丙烯腈的催化剂。

20 10. 权利要求 9 的方法，其中所述控制步骤还包括调节所述气态反应物流和氧气的进料以保证所述气态反应物流和氧气保持在可燃性上限以上。

说明书

将氧气与反应物流一起注入流化床反应器的方法和装置

5 本发明涉及在送入流化床反应器的反应物流中夹带含氧气体，尤其是将氧气注入丙烯腈合成方法中所用流化床反应器的反应原料物流的方法和装置。

10 丙烯腈的生产涉及到在适当催化剂存在下将适当烯烃氨氧化。丙烯腈生产过程要将丙烯和氨原料送入氨氧化反应器，在该反应器中与空气/氧气和适当催化剂存在下用更少量的其他含氮的化合物和碳氧化物制成丙烯腈。该反应器通常是流化床反应器，其中包括独立的空气注入管，可用该管向流化床中引入空气或富氧（加氧）的空气。氨氧化反应流出物用水急冷或骤冷，同时以液相回收要求的产品。

15 为了提供将丙烯和氨的混合物氧化成丙烯腈所需的氧气，现有技术已提出直接将氧气或含氧气体加入进料物流或作为单独的进料加入反应器。这方面的公开内容可参见 US 4609502(Khoobiar et al.)和 4868330(Ramachandran et al.)。但上述专利中均没有提及在流化床反应器中的反应物进料引入点可能出现氧不足或贫氧。Ramachandran et al. 提出在氨氧化反应器中存在纯氧进料时，可用气态火焰抑制剂混合物
20 如二氧化碳，其量为约 25-70vol%(体积百分比，下同)。结果是 Ramachandran et al.提出在氨氧化反应器下游设置另外的装置以回收和循环二氧化碳。

公开丙烯腈生产工艺进一步细节的其他文献包括 US 4754049(Khoobiar et al.)以及 US 4849537, 4849538, 4870201 和
25 5015756，后几份文献均为 Ramachandran et al.的专利。尽管如上述现有技术已提出向氨氧化反应器进料物流中加氧气或含氧气体，但没有一份专利提供了有关这类气态加料/混合装置的细节。

US 3661165(Rainbird et al.)在工艺物流中将氧气和气态烃混合的多孔分布或喷射阀。Rainbird et al.提出的多孔分布或喷射阀包括面向烃气流下游的多个喷嘴。这些喷嘴以大大高于烃气体速度的喷射速度送入氧气。改变喷孔的面积即可达到氧气流变化，而同时又保持预定经过喷嘴的压降。

US 5356213(Arpentinier)提出与含有进料物流的通道轴同轴设置的另一多孔分布或喷射器设计。该多孔分布或喷射器中应用径向叶片以在基本上径向向进料物流外部注入气体，从而使注入的气体与进料气流混合。

上述现有技术根本没有提到在进料物流引入点缺氧而带来的流化床反应器操作缺陷。而且，尽管现有技术中包括了在工艺中的不同点引入含氧气体的公开内容，但均没有有关如何以保证工艺安全性的方式实现这种送料操作的公开内容。

因此，本发明的目的是提出可将含氧气体与气态反应物流一起送入流化床反应器的改进系统。

本发明另一目的是提出以避免在工艺中发生爆炸，爆燃或其他异常结果的方式将含氧气体与气态反应物组合起来的改进系统和方法。

本发明再一目的是提出将氧气加入流化床反应器中的氨和丙烯气态反应物中的改进方法和系统，其中可避免在进料物流引入点缺氧的情况。

本发明提出的系统可将含氧气体和气态反应物流提供给流化床反应器。喷射器(sparger)可使含氧气体被夹带进入反应气流。进料管线将喷射器与反应器的流化床相连并且将反应气流和被夹带的含氧气体直接送去与流化床接触。控制器既控制含氧气体流量，也控制气态反应物流量，从而在进料注入点使流化床催化剂不会经历缺氧的过程。

为了保证安全，组合的进料和氧气流中的反应物含量保持在可燃的上限以上，优选留有至少 25%的安全余量或者安全系数。在一种实施方案中，该系统可用包括氨，丙烯和氧气的进料物流生产丙烯腈。

图 1 是实施本发明的系统框图。

图 2 是包括向气态进料物流中引入氧气的喷射器的进料管线截面图。

图 3 是图 2 所示的喷射器中一对相邻喷嘴或喷孔示意图。

5 尽管以下参照丙烯腈氨氧化工艺说明本发明，但本技术领域里的普通技术人员完全可以看到本发明同样适用于使含氧气体与反应物流一起被夹带进入流化床反应器的其他方法。在图 1 中示出了用流化床氨氧化工艺生产丙烯腈的系统。管道 10 通过控制阀 12，止回阀 14 向 T - 接头 16 提供氨物流。以类似的方式，丙烯和丙烷通过管道 18 经
10 控制阀 20 和止回阀 22 向 T - 接头 16 供料。组合的进料气体从此送入静态混合器 24，在该混合器中这些物料组合成混合的气态反应物流，再将其送入喷射器 26。经控制阀 28 将氧源与喷射器 26 相连。

喷射器因此可使氧气被夹带进入混合的反应物流中并经管道 30 而进入进料管线 32。该进料管线 32 与流化床 34 直接相通，而流化床
15 又包括可使氨，丙烯和氧气各成分间发生反应而生成丙烯腈产品的粒状催化剂。该产品从反应器 36 中经管道 38 输出，而在该管道中产品经过进一步加工。在反应器 36 底部是空气进料 38，该空气进料提供该反应所需的另外的氧气。

控制器 40 包括分别与阀 12，20 和 28 相连的接头并且用于按照
20 测定的工艺条件控制经过其中的反应物进料。尽管图中示出了单一控制器 40，但本技术领域里的普通技术人员完全可以看到可用多个控制器来控制各个阀和其他控制件。该工艺与控制器 40 的接头在图中未示出。

25 控制器 40(操作人员控制下)保证了用喷射器 26 将足够的氧气注入进料物流，从而确保在流化床反应器 36 中的注入点有足够的氧气存在，以防止在该注入点缺氧。控制器还确保反应物和氧气的混合浓度保持在混合物的可燃上限(UFL)以上。可接受的安全余量或安全系数保持为至少 25%，优选 50%。

与反应物一起直接注入氧气可在注入进料的范围内保持氧气浓度，而这又可保证提高产量和延长寿命。还经管道 38 调节进入反应器 36 的空气流以保证反应器流化床内夹带可达到优化反应条件的适当量氧气。本发明中关键的是给流化床反应器 36 提供多个氧气供应渠道，
5 其中一个渠道保证在紧接进料注入点的区域达到适当的氧气浓度，而第二氧气供应渠道确保在整个流化床反应器内达到适当反应条件的合适的氧气供应量。

如上所述，经喷射器 26 的氧气进料物流保持在保证超过混合反应气流的可燃性上限的含量水平。表 1 列出了在 100% 氧气中丙烯/氨进料物流的可燃性上下限(UFL 和 LFL)。
10

表 1
在 100% 氧气中的计算可燃性上下限

	LFL	UFL
丙烯进料 ^a	2.3	53.5
氨进料 ^b	14.6	79.7
组合进料 ^c	4.1	64.6

a. 94% 丙烯, 6 % 丙烷, 150°F, 30psig

b. 100% 氨, 150°F, 30psig

c. 52.4% 氨, 44.7% 丙烯, 2.9% 丙烷, 150°F, 30psig
15

喷射器 26 的形状可使其注射器或喷射孔在整个反应气流内达到有效氧分布的方式设置。而喷射孔的位置又可防止进料物流中出现的易燃混合物相互作用。在图 2 中，喷射器 26 位于管道 30 内并且其形状优选是与进料气流垂直的单一环形 50 的形式。为了达到良好的气体分布，环 50 的内外直径应使区域 52 和 54 中分别达到基本上相等的气流。
20 这样设置保证了在喷射孔的环内的进料管线中不会形成低压区（在这种情况下会将射流集中在一起，并使其组合起来，从而在射流之一点燃情况下出现严重后果）。因此，区域 52 和 54 的有效横截面

积可通过环 50 的适当尺寸而基本上相等。

环 50 内是通道 56，该通道经入口管 58 与阀 28 相通(见图 1)。多个喷嘴或喷孔 60 位于环 50 周围并且其取向或定位可使氧气从通道 56 向外流而进入管道 30 的下游方向。

5 一对喷嘴或喷孔 60' 和 60'' 的截面图示于图 3。氧气从喷嘴或喷孔 60' 和 60'' 流出并形成基本上纯的氧气区域 70 和 72。混合的反应物进料气体存在于区域 74，74' 和 74''。在区域 76 和 78(划斜线部分)中，出现处于易燃范围内的氧气和反应物的混合物。再向下游(区域 80 和 82)，气态混合物之中即使含氧，也不易燃。

10 可对邻近的喷嘴或喷孔 60' 和 60'' 之间的距离 D 进行调节以使易燃区域 76 和 78 不会相互作用。喷嘴或喷孔与喷嘴或喷孔之间的相互作用或相互影响受到限制可减少一旦点燃的射流使另一射流点燃以及各射流结合成为具有大火焰体积的单一射流的可能性。相邻喷嘴的喷孔因此这样进行设置，即邻近的易燃气体混合物区域不会相互作用。而且，相邻射流的混合气体区域在易燃区域的最大限度范围之外的点才相互交叉或交汇。减小每一氧气射流内含有的总组合易燃体积即可进一步降低点燃的危险性。尽可能缩小每一喷嘴或喷孔的直径即可达到这一点，其中缩小孔径又可最大限度地增加喷孔的数量以达到符合要求的氧气流水准。

20 在一个孔中心与相邻孔的中心之间的距离如下式：

$$D > d_0 \{ (258.7 - UFL) / (100 - UFL) \}$$

其中：

D=孔间中心-中心的距离；

d_0 =孔直径；

25 UFL=可燃或易燃性上限(百分比)。

确保氧气射流速度大大高于气态进料反应物的速度和可燃或易燃氧气反应物混合物的火焰速度即可进一步降低所维持的射流爆燃的危险性。一旦出现火焰，这种射流速度促进了火焰的吹除。为了有利

于该吹除，初始氧气射流速度优选至少为反应物流速度或火焰速度的两倍，并且还可能更高。此外，喷射器不会用方形管制成或受角铁支撑。这类结构包括了尖角，而这类尖角会创造使火焰稳定性得以提高的旋流。

5 再回到图 1，用控制器 40 操作阀 12，20 和 28 以将一份氨，一份丙烯和十份空气提供给流化床反应器 36。经阀 28 和喷射器 26 注入氧气可温和地减少经管道 28 的空气流。除了确保管道 30 中组合的反应物/氧气流超过可燃上限之外，优选使喷射器 26 的流出体积不超过
10 下列相对体积流量：氧气 30%；氨 35%和丙烯 35%。更优选的是，体积比如下：10%氧气；45%氨和 45%丙烯。

 若氧气流突然增大或反应物流突然减少，喷射器 26 的输出可达到可燃或易燃范围。为了控制氧气流突然增大，阀 28 装有限制可能的氧
15 气流的临界物流孔。该孔的尺寸是：即使阀 28 在全开状态下失灵，也不可能提供在正常的最低进料物流速度下达到可燃状态所需的氧气量。

 在该工艺紧急停车或关闭的情况下，只要进入喷射器 26 的氧气流与该工艺的反应物同时关闭，氧气流就会与反应物流同时停止。由于
 氧气阀 28 明显小于进料阀 12 和 20 中的任何一个，所以氧气流会在反
 应物流之前停止 - 从而防止进料浓度达到可燃水平。

20 若反应物进料压力降到某一水平以下，就操作控制器 40 以关闭提
 供给喷射器 26 的氧气流。这是因为进料堵塞引起明显的进料流压降并
 且阀 28 按照压力变化而作出关闭的响应或回应可防止后续可能的可
 燃混合物进入管道 30。

 此外，若混合的氧气/反应物流的温度达到某一水平以上，就操作
25 控制器 40 以关闭提供给喷射器 26 的氧气流。这是因为喷射器附近发
 生爆燃才引起气体混合物温度明显上升并且阀 28 按照温度变化而作
 出关闭的响应或回应可使这种爆燃停止。

 阀 28 也可用控制器 40 控制以保证有某一最低的氧气流提供给喷

射器 26。在操作中，必须防止反应物进料回流入喷射器 26。防止这一的方法是：保持通过某一喷射器喷嘴或喷孔 60 的氧气流；保持足够高的射流速度以防止反应物进料对流或扩散流入喷射器 26；以及将喷嘴或喷孔设置在喷射器 26 的下游侧。确保经过喷嘴或喷孔 60 的压降明显高于喷射器 26 内的压降就可保持通过某一喷射器喷嘴或喷孔 60 的氧气流。为了防止反应物进料扩散进入喷射器 26，优选的是经过每一喷嘴或喷口 60 的最低压降至少为 1psi，优选 10psi。

最后，在启动期间，采用氮气吹扫以在氧气流开始之前吹除喷射器 26 中的反应物。而在关闭期间，用氮气吹除喷射器 26 中的氧气，同时保持足够高的压降以防止回流。这是必须的，因为在关闭或停车后反应物会流入喷射器 26 中。

尽管喷射器 26 已示为环形，但也可用其他形状如同心环形，直线交叉截面形和直线管形等。但是，每一种这类结构必须满足上述优选实施方案，即如图 2 所示的环形喷射器构造的要求。当然，若不把喷嘴或喷孔直接放在喷射器 26 的下游边缘，也可将其放在偏离中心的位置，但仍应放在下游侧。这样做可能是很有利的，因为这样可采用大量的喷嘴或喷孔。

尽管以上参照丙烯腈生产工艺说明了本发明，但应注意到其他应用流化床的气相氧化工艺（如马来酸酐生产工艺，苯二酸酐合成工艺等）也可用本发明。

尽管不是优选，但可向氧气或反应物进料中加惰性气体以降低火焰或燃烧上限并因而提高进料物流中允许的最大氧气浓度。

应当看到，以上所述仅仅是示意地说明了本发明。本技术领域里的普通技术人员在本发明范围内还可作出各种改进和实施方案。因此，本发明应包括属于后续权利要求书定义的所有这些实施方案，改进以及变化。

说明书附图

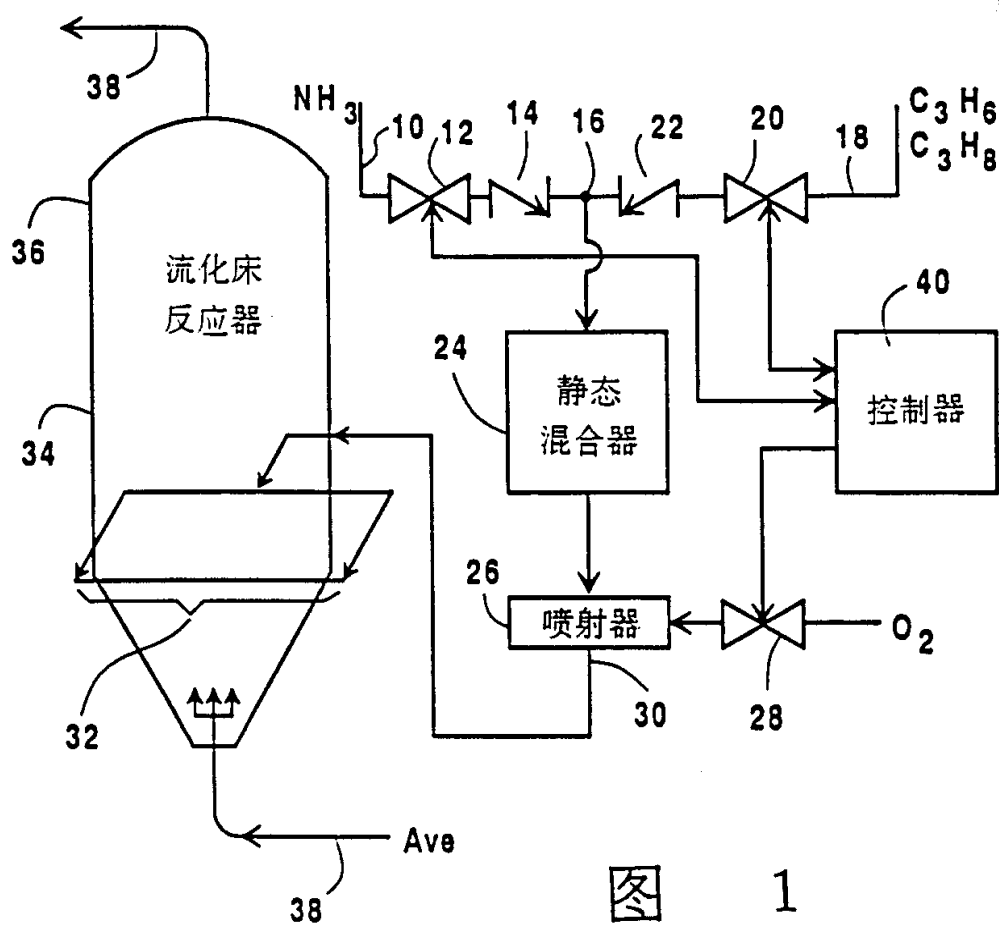


图 1

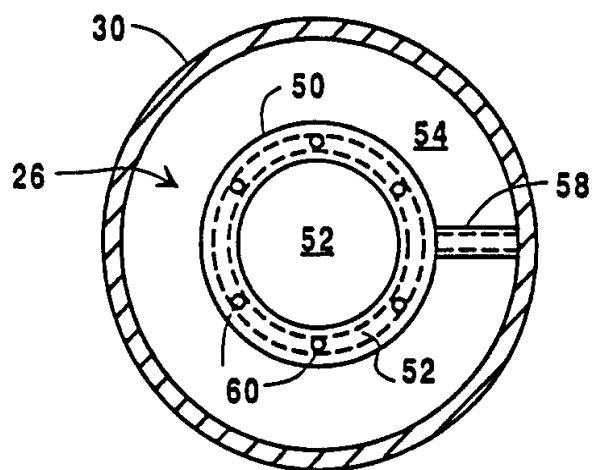


图 2

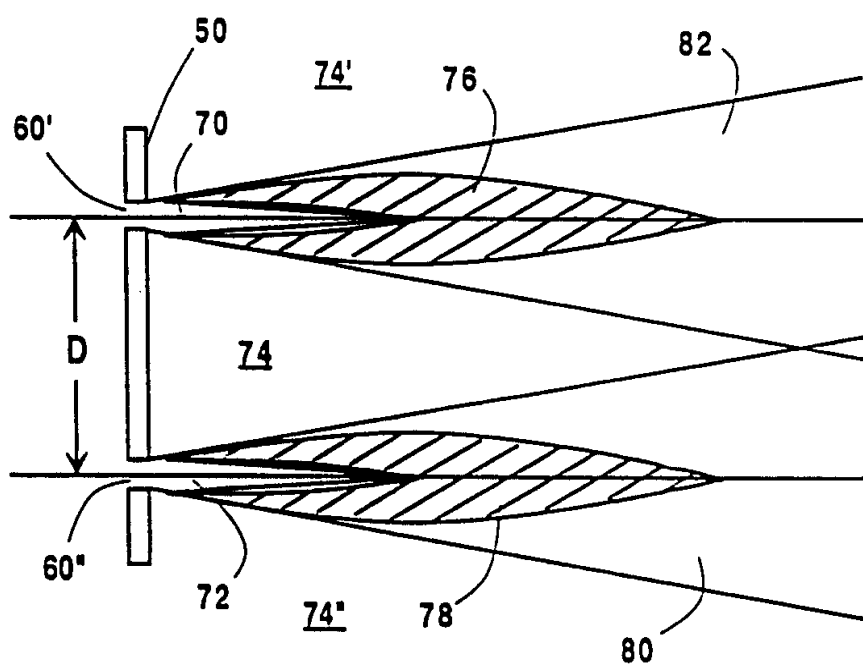


图 3