

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97117696

※申請日期：97年05月14日

※IPC分類：C7C 333, 026003

一、發明名稱：

(中) 脫氫觸媒的再生與安定化

(英) Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalyst

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 總體石油化學法國公司

(英) TOTAL PETROCHEMICALS FRANCE

代表人：(中) 1. 安 盧佛斯

(英) 1. ROUFOSSE, M

地址：(中) 法國菩克斯密契勒特路4之8號

(英) 4/8 cours Michelet, F-92800 Puteaux, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 派翠絲 李洛斯

(英) LEROUX, PATRICE

國籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 ; 2007/06/05 ; 07290697.7 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97117696

※申請日期：97年05月14日

※IPC分類：C7C 333, 026003

一、發明名稱：

(中) 脫氫觸媒的再生與安定化

(英) Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalyst

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 總體石油化學法國公司

(英) TOTAL PETROCHEMICALS FRANCE

代表人：(中) 1. 安 盧佛斯

(英) 1. ROUFOSSE, M

地址：(中) 法國菩克斯密契勒特路4之8號

(英) 4/8 cours Michelet, F-92800 Puteaux, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 派翠絲 李洛斯

(英) LEROUX, PATRICE

國籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 ; 2007/06/05 ; 07290697.7 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係概括地關於一種大幅延長在烷基芳族烴的催化脫氫中所用觸媒的有用壽命同時維持非常高水平的轉化率及非常高水平的選擇率而不需中斷轉化程序之方法。

【先前技術】

乙烯基苯在合成塑膠和樹脂的製備中起著特別重要的作用。例如，苯乙烯聚合產生聚苯乙烯樹脂即為熟知者。苯乙烯和苯乙烯衍生物典型地係從乙苯物質經由在固體觸媒上於蒸汽存在中脫氫而製成。

DE 863 342述及於烷基芳族烴的脫氫所用的由氧化鐵、氧化鉻和鉀鹽製成的觸媒。其中述及乙苯變成苯乙烯的脫氫。該觸媒可經由在脫氫過程中在蒸汽內注入碳酸鉀而恢復，但其中沒有揭示注射方式：液體、固體或粉末。

US 4590324係關於一種將含有至少兩個碳原子和至少一個烷基的烷基芳族化合物脫氫成為烯基芳族化合物之方法，其包括令該烷基芳族化合物接觸包含在硼酸鋁承載體上的銅之觸媒。在硼酸鋁銅轉化成由在包含硼酸鋁的基材或承載體上的細分銅所構成的觸媒之前或之後，可用要用於脫氫中的鹼金屬或鹼土金屬化合物處理或摻雜該硼酸鋁。對於乙苯變成苯乙烯的轉化，摻雜係特別有利者。可將鹼金屬或鹼土金屬化合物與硼酸鋁銅或硼酸鋁上的銅乾摻合；溶解在適當溶劑，較佳者水，之中，再與硼酸鋁銅或

硼酸鋁上的銅混合及乾燥；或可將彼之水溶液加到要給到反應器的含硼酸鋁銅或硼酸鋁上的銅之進料內。

DD 298 353述及一種將氧化鐵和氧化鉀製成脫氫觸媒再生之方法。此等觸媒係用來將乙苯脫氫成為苯乙烯。於該方法中，係將脫氫作用停止；將鉀離子溶液在脫氫溫度與高於其上30℃之間的溫度下用蒸汽送到觸媒上；在該鉀添加之後，將觸媒溫度於一或二小時之中提升到高於觸媒溫度30至40℃；然後再恢復脫氫反應。

US 5695724述及一種脫氫觸媒再生及/或穩定化方法，其包括下列步驟：頻頻地，亦即連續地或斷續地，在脫氫程序持續期間，於反應物進料流中添加有效量的鹼金屬化合物。此先前技藝方法也可包括逐漸增加反應區溫度之步驟。此先前技藝方法可用於，例如，乙苯變成苯乙烯的催化脫氫中，以在高水平的轉化率和選擇率下達到實質穩態的反應條件。鹼金屬化合物可用水溶液形式注入(第7欄59-60行)。在第8欄第二§，其解釋該添加方法係將鹼金屬化合物以乾固體粉化形式添加到反應物流。然而，其僅說明一種蒸發方法及水溶液的注射。於蒸發方法中，可將固體堆的鹼金屬化合物或裝著固體、液體或溶液形式的鹼金屬化合物之容器放置於加熱反應物流的路途中且使其逐漸蒸發到通過的物流內。還有另一種提及的方法為將液體形式的鹼金屬化合物注射到反應物流內。更有另一種述及的方法為將鹼金屬化合物蒸發且將蒸氣注射到反應物流內。於其中諸實施例中，係將固體 KOH 放到反應器或過熱器

(superheater)內及將 KOD 連續地蒸發。

US 6936743係關於一種在經由將烷基芳族烴脫氫以製備乙烯基芳族烴的方法中之改良，其中該脫氫係使用脫氫觸媒實施。該發明特別可用於其中的觸媒為含鐵及至少一種作為催化促進劑的鹼金屬化合物(典型為鉀)者之方法。於該方法的實驗中，在製備乙烯基芳族烴所用至少一個反應室中供給觸媒壽命延長劑。該觸媒壽命延長劑為一種含鉀且既不會過度地潮解且不具危險的反應性之化合物，且其熔點或蒸氣點(vapor point)為使得其可用於正常程序溫度下而不會堵塞管線或使程序設備垢積。較佳地，該觸媒壽命延長劑為一種羧酸鉀鹽。更佳者，該觸媒壽命延長劑為選自包括具有從2至約10個碳的一元羧酸之鉀鹽的群組中。最佳者，該觸媒壽命延長劑為醋酸鉀。可用於該發明的羧酸鉀較佳者在使用彼等的程序內之程序條件下係蒸氣態者。該羧酸鉀係使用蒸汽作為熱和蒸發源予以注射。重要者為該等羧酸鉀要足夠穩定使羧酸鉀，或至少彼等的穩定載鉀分解產物，可用來將鉀遞送到脫水觸媒(dehydration catalyst)。於另一具體實例中，該發明的觸媒壽命延長劑係經由將該觸媒壽命延長劑連續地直接注射到程序進料流中而導到乙烯基芳族烴程序中。

頃發現在基本上由氧化鐵所組成且由鹼金屬促進的觸媒上製造乙烯基芳族烴之烷基芳族烴脫氫程序可經由在該觸媒上添加有效量的呈粉末形式之鹼金屬化合物而獲得改良。該粉末係經注射到送往脫氫觸媒的至少一原料內。該

添加係連續地或斷續地進行。先前技藝僅提及以水溶液形式或蒸氣形式注射及述及以水溶液、固體、蒸氣或粉末形式作為等效物之添加。以蒸氣形式的注射會因為所需高溫而非常難以進行。本案發明人已做過許多實驗且發現以液體形式的注射會導致鹼金屬的不規則添加。他們發現液體注射會導致靠近注射點的沈積物之蓄積，且展現出液體蒸發太慢且部份的鹽不會分布出。

此外，此種固體蓄積係緊貼熱反應器壁，有內部絕緣之作用，導致壁上的冷點，大幅溫差會導致對金屬板的過度橫縮阻礙(constraint)及對反應器壁的劇烈變形。

【發明內容】

本發明係關於一種將烷基芳族烴催化地轉化為乙烯基芳族烴之方法，其藉由將該烷基芳族烴和蒸汽導引到裝有脫氫觸媒的反應器內，該方法包括下列步驟：

(a)形成基本上由該烷基芳族烴和蒸汽所組成的混合反應物流；

(b)令該混合反應物流與基本上由用鹼金屬促進的氧化鐵觸媒所組成的脫氫觸媒在可以有效地將至少一部份該烷基芳族烴轉化成乙烯基芳族烴之條件下接觸；

其中將有效量的呈粉末形式之鹼金屬化合物連續地或斷續地注射到送至該脫氫觸媒的原料之至少一者中；該有效量的鹼金屬化合物係足以維持實質固定大小的烷基芳族烴轉化率及乙烯基芳族烴選擇率。

【實施方式】

[發明詳細說明]

本發明方法廣義地包括烷基芳族烴催化脫氫得到特定所欲烯基芳族烴中所用脫氫觸媒的再生及/或穩定化其活性。

有關脫氫程序：脫氫觸媒係技藝中熟知者且為商業上可取得者。本發明特別可用於其中觸媒為含鐵及作為催化促進劑的至少一種鹼金屬化合物(典型為鉀)者之方法。此等脫氫觸媒係技藝中熟知且某些彼等可從商業上取得者，包括：可得自 BASF Corporation；的 S6-20，S6-21和 S6-30系列；可得自 CRI Catalyst Company，L.P.；的 C-105，C-015，C-025，C-035，及 FLEXICAT 系列；及可得自 Sud Chemie，Inc.的 G-64、G-84和 STYROMAX 系列。所有此等及類似的觸媒都經認為係在本發明範圍之內。

上面所列諸觸媒可典型地包含，以重量計，從約40至約80%的 Fe_2O_3 ，從約5%至約30%的 K_2O ，和其他催化促進劑。雖然此等皆為用於可從本發明方法獲益的方法中之典型觸媒，不過本發明方法可用任何程序來製備乙烯基芳族烴，其中該程序所用觸媒或多種觸媒之壽命可經由將粉末形式的鹼金屬化合物供給到送往脫氫觸媒的至少一原料而獲得延長。

通常，此等催化脫氫程度可在從約400℃至約700℃，且較佳者在約500℃至700℃之間的溫度下經由使經預熱

的，含有烷基芳族烴和蒸汽的混合物之進料流，接觸一特別的脫氫觸媒而進行。該程序可在具有固定觸媒床或流化床的單一反應器或多段反應器中進行，起始烷基芳族烴、脫氫觸媒、反應溫度及進料流中烷基芳族烴對蒸汽的比例等之選擇都會，部份地，影響所得烯基芳族烴以及轉化程序的效率和選擇率。

特別者，使用前述方法之下，可經由與含鐵和至少一種鹼金屬化合物之脫氫觸媒而將乙苯轉化成苯乙烯。例如，該乙苯-至-苯乙烯轉化可以有利地在從約 500°C 至約 700°C ，較佳者從約 550°C 至約 650°C 的反應溫度，及從約0.1巴(bar)至約2巴，較佳者從約0.3巴至約0.5巴的反應壓力(除非另有不同的表明，否則此等壓力皆為絕對壓力)之下進行。在反應物進料流中，蒸汽對烴比例可為從約0.6:1至約3:1的蒸汽對乙苯重量比，較佳者約1.0:1至約2.0:1的蒸汽對乙苯重量比。反應速度可為從約0.2至約1.2仟克乙苯每小時每仟克觸媒。

乙苯-至-苯乙烯轉化程序係用新鮮觸媒開始，於起動後，典型地為持續約3-45天的起始調理期，其特徵為高起始活性，接著快速失活。例如，在起始調理期中，乙苯至苯乙烯的整體轉化水平可能降落到低於約55莫耳%且苯乙烯選擇率水平可能降到低於約93莫耳%。其後，於傳統乙苯-至-苯乙烯脫氫程序中，觸媒活性水平會繼續下降，雖則其下降速率比在起始調理期中較為慢。於多段式反應器中，於每段中的乙苯至苯乙烯轉化水平可能在起始調理期

中降落的三分之一，例如，從約30-36莫耳%至約20-24莫耳%，且其後以較慢速率繼續下降。於此程序中起始調理期的結束通常可由諳於此技者鑑定為標繪出轉化率水平對時間的曲線之斜率發生平化之點。如前文提及者，先前技藝已有提及對此種觸媒活性逐漸惡化的許多可能解釋，但似乎沒有單一機制可完全剖析此現象者。

不論解釋為何，起始調理期後的繼續程序惡化會導致許多問題和缺點。首先，轉化程序的效率會減低。未反應的乙苯必須從輸出物流的其他成分分離供回收用。苯乙烯也必須類似地從未反應乙苯及從其他反應產物分離開。第二，取代具有相當固定的苯乙烯、乙苯和多種副產物之比例的相當一致輸出物流者，程序惡化導致不斷改變的組成之輸出物流。第三，於某一點處，轉化率水平或苯乙烯選擇率水平或兩者會降落得足夠低使得該程序不再具有經濟可用性。於此點，程序必須停止且要將觸媒置換掉或以習用手段再生。

本發明製程中的方法能夠恢復及/或穩定化觸媒活性且因而延長觸媒壽命。更特別者，本發明方法可改良在注射之前的一時點測量的活性。其意味著(i)轉化率，(ii)選擇率或(iii)轉化率和選擇率可獲得改良。有利地，本發明方法能夠將脫氫觸媒的活性恢復到實質地與起始調理期結束時所建立者相同高的轉化率和選擇率水平。更特別者，本發明方法能夠減低觸媒活性逐漸惡化現象。本發明方法也能夠將觸媒活性穩定化在相同高轉化率和選擇率水平一

段超過習用增加脫氫溫度所能達到者之長時期。該脫氫溫度的增加可經由，例如增高蒸汽溫度或對脫氫反應器加熱而完成。本發明方法也可用來與前述溫度提升技術組合使用以獲得進一步增加觸媒壽命或增加乙苯轉化率之額外效益。

有關鹼金屬化合物之注射：本發明製程中的方法的特徵在於將有效量的呈粉末，較佳者乾粉形式之鹼金屬化合物連續或斷續地注射到送往脫氫觸媒的至少一種原料中，該有效量的鹼金屬化合物足以維持實質固定水平的烷基芳族烴及乙烯基芳族烴選擇率。

術語“維持”於用在本文中係預期理解為意指“保持在一維修、效率或正確性狀態；於長時間，如許多個月或年之內保持不失敗或衰減”。該方法特別可用於有關含鐵和至少一種鹼金屬化合物的脫氫觸媒之再生及/或穩定化。

有利地，在接觸脫氫觸媒之前，將原料，蒸汽和烷基芳族烴混合。該粉末可注射到該混物流中。也可將粉末注射到通過一多段式脫氫反應器的諸段之間的物流中。根據本發明的方法，粉末形式的鹼金屬化合物在反應物流中的添加，可以有利地採用於一多段反應器中的某些或全部反應器段之間。

粉末可經任何手段來注射。舉例而言，粉末係裝在容器內的氮氣壓力下，該容器係經連接到要用來注射粉末的管子。在加壓容與要注射粉末的管之間的管子上至少有一

閥，在注射中該閥係打開者。當然，該氮氣壓力係高於要注射粉末的管內之壓力。該裝置係已知者。粉末的注射量係以任何手段控制諸如計量閥、限制孔、於某一時間中打開該閥，或彼等的任何組合。

本發明用於將烷基芳族烴催化地轉化成乙烯基芳族烴之方法可以有利地包括監測工具，用以監測進入或離開脫氫反應器的物流所具組成以及連接到該反應器的各物流所具溫度。該監測工具也可以有利地連結到啓動工具用以啓動鹼金屬化合物供給工具。任何時候從目標反應器階段排出的物流降落到低於預定的轉化率或選擇率水平時（此表明該反應器階段中觸媒活性降低），該監測工具可透過習用技術調設以傳送信號到鹼金屬化合物供給工具。在被來自相關的監測工具之信號所啓動之後，該鹼金屬化合物供給工具即開始以預定速率供給鹼金屬化合物到相關的進料流或反應物流。該裝置可經設計成在啓動之下連續地供給鹼金屬化合物一段預定的時間期，或直到來自相關監測工具的另一信號指示目標反應器段中的觸媒活性已恢復到所欲活性水平為止。

取代該上述自動化，間續添加系統者，在本發明範圍內也包括連續地添加預定量的鹼金屬化合物到個別進料流或反應物流，或替代地，以預定量及預定間隔添加鹼金屬化合物。此可與連續或斷續地監測一或多個反應器階排出物流之單相配合。在收到任何反應器段中觸媒降級的信號之後，可以人工地啓動用以增加鹼金屬化合物對目標反應

器段上游的進料流或反應物流的添加之工具。增加的鹼金屬化合物添加速率可為用於一限定時間期直到所欲觸媒活性恢復為止或者也可維持在該新的高添加速率。

有關鹼金屬本身：可用來進行本發明方法的鹼金屬化合物包括所有非鹵素的鹼金屬離子源。於關聯於本發明使用時，術語“鹼金屬”意欲包括，但不限於，鉀、鈉、鋰及週期表第1A族金屬中其他較不常見的成員，諸如銣和銈。不過，成本考慮下常指定選用鉀或鈉化合物。對於某些應用，週期表第IIA族金屬的成員(如，鎂、鈣等)也可以使用。恰當鹼金屬化合物的選擇係經認為例常性實驗事宜。在關聯於乙苯變成苯乙烯的脫氫化中，較佳的鹼金屬化合物為鉀化合物，更特別者一或多種選自氧化鉀、氫氧化鉀，和碳酸鉀所組成的群組中之化合物。在本發明範圍內也可使用二或更多種鹼金屬化合物的化合物。因為鹵素離子，諸如氯離子，業經發現典型地會毒害脫氫觸媒，所以通常必須避免諸如氯化鉀之鹼金屬化合物。

根據本發明要添加到進料流或反應物流中的鹼金屬化合物之量可能依觸媒，烷基芳族烴、反應條件、及鹼金屬化合物本身而變異。鹼金屬化合物添加到反應物流中足以維持高轉化率和選擇率水平之有效量或有效速率可由例常性實驗予以決定以使系統效能最佳化。通常，經發現有效量的鹼金屬化合物包含從約0.01至約100重量份的鹼金屬化合物每百萬份的反應物流，較佳者從約0.10至約10重量份，其為在代表性時框中的平均值。“代表性時框”一詞

於用在本文中之時意指於其間在沒有進一步添加鹼金屬化合物之下，可維持高水平轉化率和選擇率之時間期。在本發明範圍內也包括隨時間變異反應物流中的鹼金屬化合物之量以恢復或維持最佳系統效能。

該鹼金屬化合物可連續地或斷續地添加到反應物流中且，若斷續者之時，係以規則或不規則間隔為之。不論鹼金屬化合物係連續地或斷續地添加，其添加量及於斷續添加情況中，其所選間隔，應為可確保足以恢復或維持所欲高水平轉化率和選擇率之有效量的添加。通常，此等量係包括從約0.01至約100重量份的鹼金屬化合物每百萬份反應物流，其為一代表性時框內的平均值。

有利地，鹼金屬化合物粉末具有從30至50微米，較佳者從10至15微米的粒子尺寸。有利地，100%該等粒子都在70微米以下。

五、中文發明摘要

發明之名稱：脫氫觸媒的再生與安定化

本發明係關於一種將烷基芳族烴催化地轉化為乙烯基芳族烴之方法，其藉由將該烷基芳族烴和蒸汽導引到裝有脫氫觸媒的反應器內，該方法包括下列步驟：

(a)形成基本上由該烷基芳族烴和蒸汽所組成的混合反應物流；

(b)令該混合反應物流與基本上由用鹼金屬促進的氧化鐵觸媒所組成的脫氫觸媒在可以有效地將至少一部份該烷基芳族烴轉化成乙烯基芳族烴之條件下接觸；

其中將有效量的呈粉末形式之鹼金屬化合物連續地或斷續地注射到送至該脫氫觸媒的原料之至少一者中；該有效量的鹼金屬化合物係足以維持實質固定大小的烷基芳族烴轉化率及乙烯基芳族烴選擇率。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

REGENERATION AND STABILIZATION OF DEHYDROGENATION CATALYST

The present invention relates to a process for catalytically converting an alkylaromatic hydrocarbon into a vinylaromatic hydrocarbon by directing said alkylaromatic hydrocarbon and steam into a reactor containing dehydrogenation catalyst, said process comprising the steps of:

(a) forming a mixed reactant stream consisting essentially of said alkylaromatic hydrocarbon and steam;

(b) bringing said mixed reactant stream into contact with a dehydrogenation catalyst consisting essentially of iron oxide catalyst promoted with alkali metal and at conditions effective to convert at least a portion of the alkylaromatic hydrocarbon to vinylaromatic hydrocarbon;

wherein an effective amount of an alkali metal compound in the form of a powder is injected continuously or intermittently in at least one of the feedstocks sent to the dehydrogenation catalyst; said effective amount of alkali metal compound being sufficient to maintain substantially constant levels of conversion of alkylaromatic hydrocarbon and selectivity of vinylaromatic hydrocarbon.

十、申請專利範圍

1.一種將烷基芳族烴催化地轉化為乙烯基芳族烴之方法，其藉由將該烷基芳族烴和蒸汽導引到裝有脫氫觸媒的反應器內，該方法包括下列步驟：

(a)形成基本上由該烷基芳族烴和蒸汽所組成的混合反應物流；

(b)令該混合反應物流與基本上由用鹼金屬促進的氧化鐵觸媒所組成的脫氫觸媒在可以有效地將至少一部份該烷基芳族烴轉化成乙烯基芳族烴之條件下接觸；

其中將有效量的呈粉末形式之鹼金屬化合物連續地或斷續地注射到送至該脫氫觸媒的原料之至少一者中；該有效量的鹼金屬化合物係足以維持實質固定大小的烷基芳族烴轉化率及乙烯基芳族烴選擇率。

2.根據申請專利範圍第1項之方法，其中該烷基芳族烴為乙苯且該乙烯基芳族烴為苯乙烯。

3.根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該鹼金屬化合物為碳酸鉀。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無