

公告本

294657

申請日期	83.8.19
案 號	8310759
類 別	107C 5/33, BUIJ 23/4 6

A4

C4

294657

(以上各欄由本局填註)

(83107590)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	脫氫催化劑的再生作用與穩定作用
	英 文	Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalysts
二、發明 人	姓 名	1. 陳守善 (Shiou-Shan Chen) 2. 黃世昀 (Shyh-Yuan Hwang) 3. 歐松密 (Slawomir A. Oleksy) 4. 雷聖傑 (Sanjeev Ram)
	國 籍	1. 3. 4. 皆美國 2. 中華民國
	住、居所	1. 美國麻薩諸塞州文契斯特城外特路42號 42 Wainwright Road, Winchester, Massachusetts 01890 U.S.A. 2. 美國麻薩諸塞州劍橋城亨利街29號 29 Henry Street, Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A. 3. 美國麻薩諸塞州比利卡城包爾文路81號 81 Baldwin Road, Billerica, Massachusetts 01821, U.S.A. 4. 美國麻薩諸塞州印漢城寇得巷6號 6 Accord Lane, Hingham, Massachusetts 02043, U.S.A.
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商雷松工程建設公司 Reytheon Engineers & Constructors, Inc.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國麻薩諸塞州勒星頓城史林街141號 141 Spring Street, Lexington, Massachusetts 02173, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	渥約瑟 Joseph H. Wolfe

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明一般而言係有關於維持極高轉化率 (level of conversion) 和極高選擇率 (level of selectivity) 且不需干擾轉化反應下，將用於烷基芳族烴的催化性脫氫作用之催化劑床的有效使用期大為延長之方法和相關裝置。

發明背景

技藝中已知烷基芳族烴可催化性脫氫而產生烯基芳族烴，例如乙苯成為苯乙烯之轉化反應。先前技藝告知許多不同的脫氫催化劑和反應參數，各具不同的優點和缺點。一般而言，先前技藝告知，於轉化率與選擇率之間、於轉化率與催化劑使用期之間等等，通常成功和失敗的機會相若。例如，於某些方法中，得到烷基芳族烴高度脫氫之缺點可能為選擇率之降低，亦即，較高百分比之不良脫氫副產物。顯然，如果可能的話，同時得到高轉化率和高選擇率最有利且最不費成本。

催化劑使用期和相關的成本因素，於此等脫氫反應中，為另一重要之反應參數。首先為與催化劑本身相關的成本：雖然催化劑的單位成本可能不大，然而由於所需催化劑用量很大以及以環保可接受之法處理用過、被污染的催化劑之成本，因此催化劑的使用期和將用過的催化劑再生之能力為商業脫氫反應中具決定性的要素。第二為為了替換或再生催化劑床，將大的、或許是多階段、於類似 600 °C 之溫度下操作之脫氫反應器關閉相關之成本。除了明顯的勞力成本，還有於任何時間讓昂貴的設備停線之資本。此

五、發明說明 (2)

外尚有熱損失加上催化劑替換或再生步驟之成本。甚至更具意義的為於關閉期間損失生產之成本。

因此，一方面，較佳為將催化劑使用期增加至最長。但是，另一方面，於使用時正常的催化劑衰退有讓轉化率、選擇率、或二者，減少之傾向，而造成反應效率之不良損失。文獻上對於脫氫催化劑在使用期間典型的衰退現象有多種可能的解釋，包括催化劑表面之碳化、催化劑填隙結構之物理崩潰、催化促進劑之喪失等。視催化劑和各種反應參數而定，一或多種此等機制，或其他尚未被認定之機制，可能有用。

雖然先前技藝告知欲暫時且只部份恢復催化劑之有效性而將所用催化劑再生之多種方法，這些方法通常包括停止脫氫反應、關閉脫氫反應器、或於某些情形下，取出催化劑作在外再生。此外，這種不時將催化劑再生之反應衝擊為不良的鋸齒模式產量：轉化率和選擇率間始時相當高，但是緩緩地且持續地衰微，到催化劑再生點又恢復相當高的轉化率和選擇率。但是，隨後立即，催化劑的有效性又開始衰微。結果，不可能使用習知之催化劑再生法達到實際上為穩定之高轉化率和高選擇率之反應狀況。

舉例而言，德國專利案第DD 298 353、DD 298 354、DD 298 355、DD 298 356和DD 298 357號告知於乙苯-至-苯乙烯脫氫反應中再生催化劑床之3-步驟法，包括：(1)關閉反應，以蒸汽餵料取代混合蒸汽-乙苯餵料流；(2)接著為加熱處理步驟；及(3)隨後引入於蒸汽餵料中之鉀離子(例如

五、發明說明(3)

將KOH或 K_2CO_3 汽化)。然而，這些專利文獻無一者告知或建議任何不干擾反應過程之催化劑再生法。這些德國專利法會很昂貴、累贅、且產生上面提及的不良之鋸齒模式。

因此先前技藝未能揭示再生或穩定催化劑活性的任何方法，以於延長時間、高轉化率和高選擇率、不干擾反應過程下，維持實際上穩定的脫氫反應狀況。先前技藝受限的這些和其他問題已為本發明之催化劑再生及 / 或穩定法和裝置所克服。

發明之目的

因此，本發明的主要目的在於提供再生及 / 或穩定脫氫催化劑之方法和裝置。

本發明的目的也在於提供就地再生脫氫催化劑之方法和裝置。

又，本發明之更明確目的在於提供於不干擾反應過程下，連續或間歇地再生脫氫催化劑之方法和裝置，以於延長時間、高轉化率和高選擇率下，維持實際上穩定的脫氫反應狀況。

本發明之進一步目的在於提供於含有鐵和一或多種鹼金屬化合物之催化劑存在下，將乙苯脫氫成為苯乙烯之改良方法。

明確地說，本發明的目的在於提供利用連續或間歇地於反應物流中加入鹼金屬化合物，以再生及 / 或穩定含有鐵和一或多種鹼金屬化合物的脫氫催化劑之方法和相關裝

五、發明說明()

置。

本發明之其他目的部份將出現於下文，部份由下文明顯可見。本發明因此係包含有關幾個步驟之方法、反應和裝置、及一或多個此等步驟與各個其他步驟及下面細節揭示內容例舉的裝置之關係和順序、和於申請專利範圍所示之申請範圍。

發明摘要

本發明之脫氫催化劑再生及 / 或穩定法包括於繼續進行脫氫反應下，連續或間歇地於反應物餵料流中加入有效量的鹼金屬化合物之步驟。本發明的方法也包括逐漸增加反應帶溫度之步驟。本發明的方法可用於，例如於乙苯成為苯乙烯之催化劑性脫氫反應中，達到高轉化率和高選擇率之實際上穩定的反應狀況。

圖式簡單說明

圖1為本發明方法和裝置一具體實例之代表性略圖。

圖2說明進行本發明鹼金屬化合物添加步驟之較佳方法和相關裝置。

圖3說明進行本發明鹼金屬化合物添加步驟之替代方法和相關裝置。

較佳具體實例之詳細說明

本發明方法廣泛地包括再生及 / 或穩定用於將烷基芳

五、發明說明 (5)

族烴催化性脫氫以製得特定需要的烯基芳族烴的脫氫催化劑之活性。此等脫氫催化劑為技藝中一般悉知且為市售可得。通常，此等催化性脫氫反應係於範圍在約400°C至約700°C之溫度下，較佳為於約500°C至700°C間，將含有烷基芳族烴和蒸汽之預先加熱之餵料流，與特定的脫氫催化劑接觸進行之。反應可於具有固定催化劑床或流化床之單一或多階反應器中進行。起始烷基芳族烴、脫氫催化劑、反應溫度和餵料流中烷基芳族烴對蒸汽的比例之選擇，會部份影響生成的烯基芳族烴以及轉化過程的效率和選擇性。

特別是，使用前面提及的方法，與含有鐵和至少一種鹼金屬化合物之催化劑接觸，將乙苯轉化為苯乙烯。例如，乙苯-至-苯乙烯之轉化反應可於從約500°C至約700°C之反應溫度範圍內，較佳為於從約550°C至約650°C，和於從約3至約20psia，較佳為從約5至約9psia之壓力下予以進行。反應物流中蒸汽-對-烴之比可從約0.6:1至約3:1蒸汽對乙苯重量比之範圍內，較佳為約1.0:1至約2.0:1蒸汽對乙苯重量比。空間速度每公斤催化劑每小時可從約0.2至約1.2公斤乙苯之範圍內。

以新的催化劑開始乙苯-至-苯乙烯之轉化反應，啟動後典型地為持續約3-45天之最初調整期，其特點為高起始活性，隨後迅速地失去活性。例如，於最初調整期間，乙苯對苯乙烯之總轉化率可能跌落至約55莫耳%以下，苯乙烯選擇率可能跌落至約93莫耳%以下。其後於習知乙苯-至-苯乙烯之轉化反應中，催化劑活性繼續下降，雖然其速率

五、發明說明(6)

較最初調整期間慢些。於多階反應器中，乙苯至苯乙烯之轉化率每一階段下降約三分之一，例如，於最初調整期間，從約30-36莫耳%至約20-24莫耳%，然後繼續以較慢之速率下降。於此法中最初調整期終了通常可被熟悉此項技藝者從轉化率對時間作圖直線斜率變平之點識別出來。如前所述，先前技藝對於催化劑活性之逐漸衰微已建議許多可能的解釋，惟無任一機制可充分解釋此現象。

無論其解釋為何，超過最初調整期後持續之反應衰微導致許多問題和缺點。第一，轉化反應之效率減少。未經反應的乙苯必須與產物流的其他成分分離以供循環使用。苯乙烯同樣地必須與未經反應之乙苯及其他反應產物分離。第二，具有苯乙烯、乙苯和各種副產物比例相當一定的相當均勻之產物流，由於反應衰微而成為組成不斷改變的產物流。第三，於某些點，轉化率或苯乙烯之選擇率或二者下降得相當低，使得反應不再經濟可行。此時，最好關閉反應和以習知方法置換催化劑或將催化劑再生。

維持乙苯成為苯乙烯的轉化率之一技巧為提升反應溫度，可以，例如，利用增加反應物流之溫度或利用加熱至反應室而達成。反應溫度可緩緩且實際上持續地增加或可不時地加溫。此等反應溫度增加之影響為增加反應速率以彌補催化劑活性之持續衰微。但是，這種溫度提升技術之使用受到相當大的限制。特別是，在某溫度以上，即接近催化劑或設備的機械溫度極限。超過此點，進一步的溫度增加將導致催化劑物理結構之降解和設備完整性之降解。

五、發明說明(7)

因此，在接近前述極限時，最好關閉反應和以習知方法置換催化劑或將催化劑再生。此等溫度提升技術對催化劑使用期雖然有些延長而可被利用（例如，經由持續或少量、時時之溫度增加）以於有限的時間內維持相當一定的乙苯轉化率，惟其本身由於所述理由而使其利用性受到限制。

對照之下，本發明之方法可以恢復及 / 或穩定催化劑活性，結果催化劑使用期之延長遠超過習知方法所能達成者。更特別地，本發明之方法可以恢復脫氫催化劑之活性至實際上與最初調整期終了時一樣高的轉化率和選擇率。於延長時間內，本發明之方法也可以穩定催化劑活性於一樣高的轉化率和選擇率，超過習知方法所能達成者。本發明之方法也可與前述溫度提升技術搭配使用以得到更為增加催化劑使用期或增加乙苯轉化率之附加利益。本發明方法廣泛地包括於含有烷基芳族烴之反應物流中連續或間歇地加入有效量（其量足以再生、穩定、或加強脫氫催化劑活性）鹼金屬化合物之步驟，因而恢復及維持高轉化率和選擇率。本文中所用“維持”一詞意欲解釋為“保持於修復、有效率或有用之狀態；於延長的時間（例如許多月或年）內避免失敗或衰退”。本方法特別用於有關含有鐵和至少一種鹼金屬化合物的脫氫催化劑之再生及 / 或穩定。此等脫氫催化劑為技藝中悉知，其中有些為市售可得，包括：得自 BASF 公司之 S6-20、S6-21 和 S6-30 系列；得自 Criterion Catalyst Company, L.P. 之 C-105、C-015、C-025 和 C-035 系列；及得自 United Catalysts, Inc. 之 G-64 和 G-84 系列（包括下文中實

五、發明說明(8)

例1-4所用之G-84C催化劑)。這些催化劑典型地含有40-80% Fe_2O_3 ，5-30% K_2O ，及其他促進劑。所有此等和類似之催化劑均被視為屬於本發明之範圍內。

本發明之方法可使用於幾乎任何烷基芳族烴成為對應烯基芳族烴之催化性脫氫反應。為了得到特定需要的烯基芳族烴，烷基芳族烴、催化劑和反應條件的適當組合為技藝中一般悉知且，於任何情形下，與選擇和例行實驗相關。本發明方法特別用於將乙苯轉化為苯乙烯之反應中脫氫催化劑之再生及/或穩定。

圖1為一流程圖，概略地說明本發明方法之一具體實例，其中係將鹼金屬化合物加到進來的餵料流以及通過多階反應器的部份經轉化之反應物流中。為了討論圖1，使用"餵料流"和"部份經轉化之反應物流"以助於識別轉化反應之特定階段，於本說明文其他地方，這些名詞被視為一般名詞且可互換。於圖1中，進來的餵料流1可為含有烷基芳族烴，例如乙苯之餵料，進來的餵料流2可為蒸汽。如圖1所示，有效量之鹼金屬化合物係連續或間歇地利用鹼金屬供應裝置46加到餵料流2中。替代地，鹼金屬化合物可加到餵料流1中。餵料流1和2，包括任何鹼金屬化合物，組合成反應物流3導向第一階反應器50(其中裝填適當之脫氫催化劑)之入口。替代地，鹼金屬化合物可於餵料流1和2組合成反應物流3後、於第一階反應器50之前加入。部份烷基芳族烴之轉化，例如乙苯成為苯乙烯，發生於反應器50。

五、發明說明(9)

從反應器 50 出來之部份經轉化之反應物流或出口流 4 接著通過再加熱器 52 以恢復於反應器 50 之熱損失，再獲得適當的反應溫度。來自鹼金屬供應裝置 66 的補充鹼金屬化合物連續或間歇地加到從再加熱器 52 出來的部份經轉化之反應物流 5 中(於反應物流 5 被導向第二階反應器 54 入口之前)。替代地，補充鹼金屬化合物可在從反應器 50 出來的部份經轉化之反應物流 4 進入再加熱器 52 之前，加入其中。反應器 54 中也裝填適當的脫氫催化劑，於其內發生烷基芳族烴進一步之轉化。對熟悉此項技藝者顯而易見地，可使用附加之下游反應器，例如第三或第四階反應器，其中各裝填適當的催化劑，以得到烷基芳族烴更進一步之轉化。根據本發明方法於反應物流中鹼金屬化合物之添加可方便地於多階反應器中一些或所有反應器之間進行。

如圖 1 所示，本發明之裝置可便利地包含檢測裝置，例如分別與反應物流 4 和 6 相關之檢測裝置 42 和 62，以檢測來自任何一或多個反應器出口處出口流之化學成分。檢測裝置也可便利地與活化裝置(例如分別為電線 44 和 64)連結，以對位於標的反應器(即分別為反應器 50 和 54)上游之鹼金屬化合物供應裝置(例如分別為泵或注射裝置 46 和 66)作信號和活化之。

檢測裝置可經由習知技術改裝，每當來自標的反應器的出口流之轉化率或選擇率下降至預定標準以下(表示反應器中催化劑活性降解)時，即對鹼金屬化合物供應裝置送出信號。鹼金屬化合物供應裝置被得自相關檢測裝置之

五、發明說明(10)

信號活化後，即開始以預先決定之速率供應鹼金屬化合物至相關餵料流或反應物流。例如，在得到檢測裝置42第一階反應器50之轉化率或選擇率跌落到某標準以下之信號後，泵裝置46就開始供應鹼金屬化合物至餵料流2。此裝置可設計得使於活化後連續供應鹼金屬化合物一段預定的時間，或得到相關檢測裝置之另一信號告知標的反應器之催化劑活性已恢復到所需活性標準為止。

除了上述自動、間歇加入系外，將預定量之鹼金屬化合物連續加到各餵料流或反應物流中之替代法也在本發明之範圍內，或，替代地，以預定量之鹼金屬化合物於預定時間間隔加入。此可與一或多個反應器出口流之連續或間歇檢測組合。收到任何反應器中催化劑降解之信號後，從標的反應器上游增加鹼金屬化合物至餵料流或反應物流之添加可以手工活化之。鹼金屬化合物加入之增加率可於限定之時間內進行，至恢復所需催化劑活性標準為止，否則仍維持於新的、較高之增加率。

圖2概括地略為詳細地說明根據本發明將鹼金屬化合物加到餵料流或反應物流之一較佳方法和相關裝置。圖2中之導管10含有物流12並將其導向如箭頭所示含有脫氫催化劑的反應器之方向。物流12可代表，例如，如圖1所示之餵料流1或2、合併之反應物流3、或部份經轉化之反應物流4和5。鹼金屬化合物呈水溶液型22，經由穿過導管10壁上小孔安裝的注射管20出口端的注射裝置24傳送，連續或間歇地加至物流12。於注射管20出口端下游之物流14，

五、發明說明(11)

係代表已與根據本發明的鹼金屬化合物混合之餵料流或反應物流。

圖3概括地說明根據本發明將鹼金屬化合物加到餵料流或反應物流之替代方法和相關裝置。圖3中之導管10含有物流12並將其導向如箭頭12和14所示含有脫氫催化劑的反應器之方向。物流12可代表，例如，如圖1所示之餵料流1或2、合併之反應物流3、或部份經轉化之反應物流4和5。導管10進一步地包含蒸汽可進入物流12流程且可裝盛固體或液體物質之相連容器30。呈固體或液體狀態之鹼金屬化合物可依需要，經由餵料32，餵入容器30內部34，使得以如容器30內之箭頭所示，逐漸汽化而擴散入通過的物流中。容器30下游之物流14，代表已與根據本發明的鹼金屬化合物混合之餵料流或反應物流。

進行本發明方法有用之鹼金屬化合物包括所有非鹵素來源之鹼金屬離子。本發明所用之“鹼金屬”一詞意欲包含，惟不侷限於，鉀、鈉、鋰和週期表IA族金屬中其他較不普遍者，例如銣和銻。然而，考慮成本後通常只有指定鉀或鈉化合物之選擇。在某些應用中，週期表IIA族之金屬（例如鎂、鈣等）也可使用。適當鹼金屬化合物之選定被視為與例行實驗相關。至於乙苯成為苯乙烯之脫氫反應，較佳之鹼金屬化合物為鉀化合物，特別是選自含有氧化鉀、氫氧化鉀和碳酸鉀基群中之一或多種化合物。使用兩種或多種鹼金屬化合物混合物也在本發明之範圍內。由於鹵素離子，例如氯離子，典型地會毒害脫氫催化劑，因此鹼

五、發明說明 (12)

金屬化合物例如氯化鉀通常避免使用。

根據本發明，加到餵料流或反應物流的鹼金屬化合物之量，視催化劑、烷基芳族烴、反應條件和鹼金屬化合物本身而定。為了使反應之進行最適當，足以維持高轉化率和選擇率之反應物流中鹼金屬化合物之有效添加量或有效添加率可利用例行實驗決定之。一般而言，頃已發現有效量之鹼金屬化合物於代表性時間內平均含有反應物流之從約 0.01 至約 100 百萬分點重量比之鹼金屬化合物，較佳為從約 0.10 至約 10 百萬分點重量比。本文所用的代表性時間內意指不再添加鹼金屬化合物而維持高轉化率和選擇率之期間。於此時間內改變鹼金屬化合物之量以恢復或維持最適反應之進行也屬本發明之範圍內。

鹼金屬化合物可連續或間歇地及，如果係間歇地，則依規則或不規則間隔，加到反應物流中。無論鹼金屬化合物係連續或間歇地加入，其添加量及，於間歇添加之情形下，間隔之選定，必須確保有效量之添加足以恢復或維持所需之高轉化率和選擇率。通常，此等量於代表性時間內平均含有反應物流之從約 0.01 至約 100 百萬分點重量比之鹼金屬化合物。

鹼金屬化合物之添加至反應物流可以多種方法達成。此添加法之一為將鹼金屬化合物呈乾燥、固體、粉末型加到反應物流中。替代地，固體塊或含有呈固體、液體或溶液型鹼金屬化合物之容器可置於經加熱反應物流之流程中，如圖 3 所示，令其緩緩地汽化和進入通過的物流中。另

五、發明說明 (13)

一特佳之添加法係將呈水溶液型之鹼金屬化合物加到反應物流中，舉例而言如上面有關圖 2 之所述。呈水溶液型鹼金屬化合物之添加法由於容易處理和可使反應自動化，如有關圖 1 之所述，通常可能為本發明較佳之商業應用。另一添加法為將呈液體型之鹼金屬化合物注入反應物流中；另一添加法為將鹼金屬化合物預先汽化並將蒸汽注入反應物流中。

參照下列實例和試驗數據，對本發明方法可更為瞭解，惟其只供說明用而不對本發明之範圍和施行有所侷限。

實例 1

將莫耳比率為 12 比 1 和流速為 825 克/小時之蒸汽和乙苯引入以 1 吋目錄 40 (schedule 40) 不銹鋼管構成的反應器中，並於一 8 區電烤箱中加熱。將 United Catalysts, Inc. 製造、名稱為 G-84C、總重 390 克之催化劑分四段裝填於反應器中。反應器中以惰性鋁氧球填塞於第一段催化劑上面、各段催化劑之間和第四段催化劑下方。以 250 °C 之溫度進入反應器之反應混合液在進入第一段催化劑時預先加熱至 598 °C。四段催化劑之平均溫度維持於 594 °C 上下 1 °C 內。反應器出口處維持於常壓。如下面表 1 所示，在上物流時間 854 和 1298 小時之間觀察到催化劑之失活。此期間由於乙苯轉化率下降，苯乙烯選擇率稍微增加。於 1310 小時，關閉測試單元，將裝填 5.4 克 ACS 級 KOH 之不銹鋼容器置於鋁氧上方。俟反應器再啟動後，少量 KOH 繼續汽化而被反應器

五、發明說明 (14)

餵料流帶入與催化劑接觸。容器的溫度控制得使 KOH 蒸汽壓相當於總餵料之約 5ppm(重量比)。在 1310 和 1500 小時之間，發現催化劑活性和選擇性持續改善。然後催化劑活性保持穩定，與加 KOH 前相較，轉化率維持於高出約 2.3% 之點，苯乙烯選擇率維持於高出約 0.3% 之點。於 1642 小時，添加 KOH 之乙苯轉化率比如果催化劑以像未引入 KOH 前之相同速率失活，則於相同上物流時間之轉化率高出收 4.4%。與可比較之乙苯轉化率數據(例如，於 854 小時)相較下，添加 KOH 苯乙烯選擇率比不加 KOH 高出 0.4%。

表1

上物流 時間(小時)	854	874	1283	1298	1476	1506	1535	1563	1620	1642
KOH(ppm)	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5
總轉化率 (莫耳%)	61.7	61.7	59.3	59.2	60.9	61.5	61.4	61.5	61.5	61.6
總選擇率 (莫耳%)	96.6	96.7	96.9	96.7	96.9	97.0	97.0	97.0	97.1	97.1

實例2

將類似實例 1 所述構成和裝填之第二反應器於上段裝填 32.5 克 G-84 催化劑。於 594 和 612°C 間之平均溫度下、蒸汽對乙苯比在 9 和 12 間、出口壓 14.7psia、0 和 3341 小時之間操作反應器。整個流程中，乙苯餵料的流速保持於與實例 1 一樣。如下面表 2 所示，於 1722 和 1888 小時之間觀察到上段催化劑之失活，此段溫度維持於 597°C 上下 1°C 內。蒸汽對乙苯比率為 12 莫耳。於 3341 小時，關閉單元，將稍後在不干擾反應下可裝填 KOH 於其內之過熱器裝設於反應器入口

五、發明說明 (15)

之上游。俟單元再啟動後，上段催化劑繼續失活，其溫度維持於622°C上下1°C內(表2)。蒸汽對乙苯之比為9，反應器出口壓為14.7psia。於3481小時，在不干擾反應下，將7.0克ACS級KOH裝填入過熱器中。控制過熱器溫度使少量KOH持續汽化並被反應混合液帶入與催化劑接觸。於此等溫度下KOH之蒸汽壓相當於總餵料之約9ppm(重量比)。於103小時內，溫度維持於622°C上下1°C內，上段中乙苯轉化率很快地從5.1%改善成12.3%，然後於176小時內逐漸增加到12.9%，並維持於此高標準630小時。此實例說明立即暴露於餵料流之催化劑對失活最為敏感且也從本發明方法收到最大的利益。

表2

上物流 時間(小時)	1722	1800	1888	3347	3418	3473	3504	3584	3760	4132	4390
KOH(ppm)	0	0	0	0	0	0	9	9	9	9	9
上段轉化率 (莫耳%)	9.4	8.9	8.3	6.0	5.6	5.1	6.9	12.3	12.9	12.8	12.9

實例3

將實例2所述之反應器轉動至過熱器中的KOH耗盡為止。然後將出口壓和蒸汽對乙苯之比分別調整至6 psia和8:1莫耳。上段溫度維持於622°C上下1°C內。於4731和5022小時之間觀察到上段催化劑之老化，同時苯乙烯選擇率也衰退。於5022小時，再於過熱器中裝填另外的1.90克KOH並控制過熱器溫度使KOH之蒸汽壓相當於總餵料之約2ppm(重量比)。於24小時內，上段轉化率從9.2%上升至11.4%，然後

五、發明說明 (16)

於延長的時間內，穩定於約 11.0%；上段苯乙烯之選擇率則從 94.8%改善至 96.8%，如下面表3所示。

表3

上物流 時間(小時)	4731	4925	5022	5026	5034	5046	5062	5114	5159	5204
KOH(ppm)	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2
上段轉化率 (莫耳%)	11.0	9.6	9.2	10.1	11.1	11.4	11.0	11.1	11.1	11.0
上段選擇率 (莫耳%)	95.0	94.8	94.8	94.5	95.1	96.4	96.7	96.9	96.8	96.7

實例4

於實例3中，四段催化劑之平均溫度維持於613°C上下1°C之內。反應器出口壓為 6 psia，蒸汽對乙苯之比為 8:1 莫耳。在裝填第二槽 KOH 前，於 4728 和 5019 小時之間，總轉化率從 70.4%下降至 69.3%。總選擇率穩定於 96.9%。於 5022 小時，KOH 裝填入過熱器中後，於兩天內總轉化率穩定地從 69.3%增加到 70.4%，然後保持於該高標準以上。於此期間，苯乙烯選擇率保持穩定於 96.9%，亦即，於高轉化率下所見之相同選擇率。

表4

上物流 時間(小時)	4728	4860	4932	5019	5031	5047	5071	5121	5168	5211
KOH(ppm)	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
總轉化率 (莫耳%)	70.4	70.1	69.7	69.3	69.8	70.2	70.4	70.4	70.5	70.5
總選擇率 (莫耳%)	96.9	96.9	96.9	96.9	96.8	96.9	96.9	96.9	96.9	97.0

前面實例說明本發明方法對部份失活的催化劑活性之

五、發明說明()

恢復和將乙苯成為苯乙烯穩定於高轉化率有效，同時也維持或改良成為苯乙烯之選擇性。

由於在不偏離與本文相關的本發明之範圍內，上面所述之裝置和方法可有所改變，因此上面說明內容所含之所有資料意欲被解釋為說明之用而無限制之意。

圖式中標號之簡單說明

- | | |
|--------|------------|
| 1：餵料流 | 30：容器 |
| 2：餵料流 | 32：餵料 |
| 3：反應物流 | 34：容器30之內部 |
| 4：反應物流 | 42：檢測裝置 |
| 5：反應物流 | 44：電線 |
| 6：反應物流 | 46：泵或注射裝置 |
| 10：導管 | 50：第一階反應器 |
| 12：物流 | 52：再加熱器 |
| 14：物流 | 54：第二階反應器 |
| 20：注射管 | 62：檢測裝置 |
| 22：水溶液 | 64：電線 |
| | 66：泵或注射裝置 |

四、中文發明摘要(發明之名稱: 脫氫催化劑的再生作用與穩定作用)

本發明係揭示再生及 / 或穩定脫氫催化劑活性之方法和相關裝置, 所述催化劑係用於將烷基芳族烴脫氫而得到烯基芳族烴, 所述方法包括連續或間歇地於反應物流中加入有效量的鹼金屬化合物而不干擾該脫氫反應。

英文發明摘要(發明之名稱: Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalyst)

A method and associated apparatus are disclosed for regenerating and/or stabilizing the activity of a dehydrogenation catalyst used in dehydrogenating an alkylaromatic hydrocarbon to obtain an alkenylaromatic hydrocarbon, the method comprising the steps of continuously or intermittently adding to a reactant stream an effective amount of an alkali metal compound without interrupting the dehydrogenation reaction.

~2-1~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

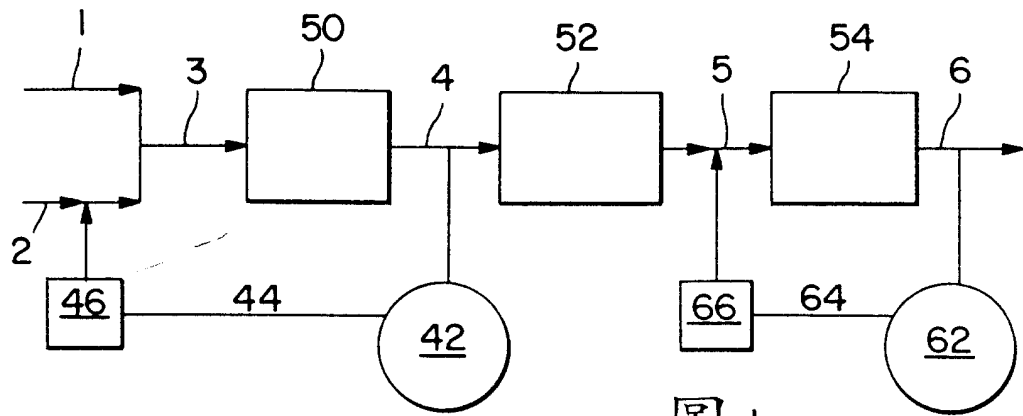


圖. 1

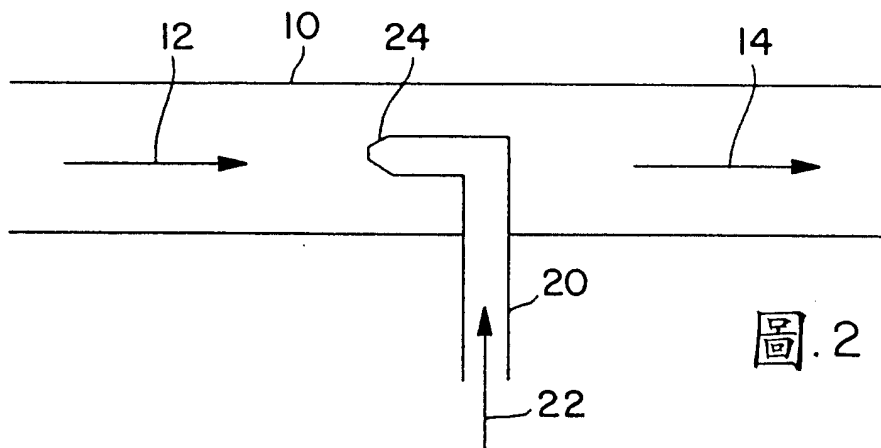


圖. 2

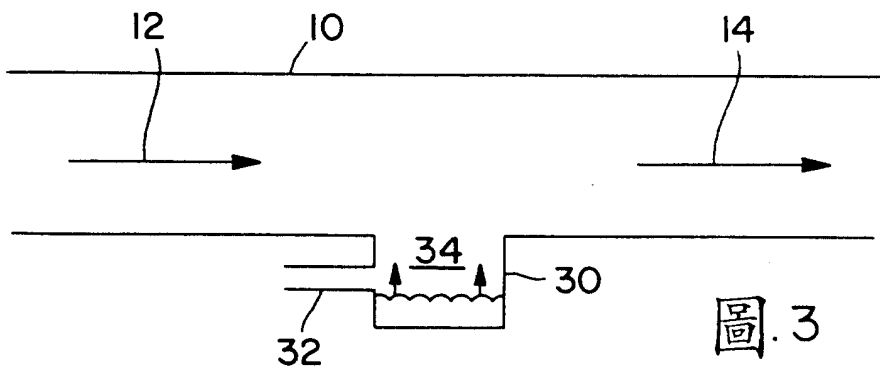


圖. 3

294657

專利申請案第83107590號
ROC Patent Appln. No.83107590
中文說明書修正頁 - 附件(三)
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(III)
(民國 85 年 10 月 30 日修正並送呈)
(Amended & Submitted on October 30, 1996)

A6

B6

修正 85.10.30
本 年 月 日
補充

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

本案已向：

PCT/

美國 國(地區) 申請專利，申請日期：1994年6月30日 案號：PCT/US94/07474

，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

專利申請案第83107590號
ROC Patent Appln. No.83107590
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 85 年 10 月 30 日 送呈)
(Submitted on October 30, 1996)

1. 一種藉著將烷基芳族烴與蒸汽導入含有脫氫催化劑之反應器中而將烷基芳族烴催化性轉換成烯基芳族烴之方法，該方法係包括以下之步驟：
 - (a) 形成一由烷基芳族烴、蒸汽、和有效量之鹼金屬化合物所組成之混合反應物流，其中該有效量之鹼金屬化合物係相當於相對導入反應器中之總烷基芳族烴與蒸汽的重量連續加入0.01至100ppm(重量計)之鹼金屬化合物；以及
 - (b) 令上述之反應物流與由氧化鐵所組成之催化劑接觸，上述之催化性轉換係連續進行超過3-45天之最初催化劑調整期，期間上述由氧化鐵所組成之催化劑係受鹼金屬所促進，上述有效量之鹼金屬化合物係足以於超過催化劑調整期間時仍將烷基芳族烴之轉換和烯基芳族烴之選擇維持實質上恆定之水平。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中烷基芳族烴係乙基苯，而烯基芳族烴係苯乙烯。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中鹼金屬化合物係鉀或鈉化合物。

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中鉀或鈉化合物係選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、氧化鈉、氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀或以上之混合物中者。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係以乾燥、固態、粉末之形式被加入。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係將固態或液態之鹼金屬化合物置於饋料流流至反應器的路徑上。
- 7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係以水溶液之形式被加入。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係以汽態之形式被加入。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係以液態之形式被加入。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係於實質上恆定之溫度下混合流與脫氫催化劑接觸。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係更包括周期性提高反應溫度之步驟。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中催化劑係由40-80%Fe₂O₃與5-30%K₂O所組成。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係加至由蒸汽所組成之第一饋料流中，而形成含有蒸汽與鹼金屬化合物之第二饋料流，並將該第二饋料流

六、申請專利範圍

與由烷基芳族烴所組成之第三饋料流結合，而形成上述混合之反應物流。

14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係加至由烷基芳族烴所組成之第一饋料流中，而形成含有烷基芳族烴與鹼金屬化合物之第二饋料流，並將該第二饋料流與由蒸汽所組成之第三饋料流結合，而形成上述混合之反應物流。
- 15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係加至由烷基芳族烴與蒸汽所組成之饋料流中，而形成上述混合之反應物流。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中鹼金屬化合物係加至上游反應器之流出物流中，其中該流出物流係由烷基芳族烴、蒸汽和脫氫產物所組成，而形成上述混合之反應物流，該混合反應物流係於下游反應器中與脫氫催化劑接觸。
17. 一種再生與安定脫氫催化劑活性之方法，其中該脫氫催化劑係由經鹼金屬促進之氧化鐵催化劑所組成，且係使用於含有上述催化劑之反應器中，將烷基芳族烴催化性脫氫成烯基芳族烴的反應中，該方法係包括以下之步驟：
於含有烷基芳族烴之饋料流中加入有效量之鹼金屬化合物，而形成混合之反應物流，上述之有效量係足以

六、申請專利範圍

將催化劑轉換與選擇性維持一實質上恆定之水平；
以及

將上述之混合物流導入反應器中，並持續催化性轉換超過3-45天之最初催化劑調整期。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中催化劑係由40-80%Fe₂O₃與5-30%K₂O所組成。

19. 根據申請專利範圍第17項或18項之方法，其中鹼金屬化合物係連續地加至饋料流中。

20. 根據申請專利範圍第17項或18項之方法，其中鹼金屬化合物係間歇地加至饋料流中。

21. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中有效量之鹼金屬化合物係相當於相對混合反應物流之總重連續加入0.01至100ppm(重量計)之鹼金屬化合物。

22. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中烷基芳族烴係乙基苯，且烯基芳族烴係苯乙烯。

23. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中有效量之鹼金屬化合物係足以維持與最初催化劑調整期終了時實質上相同之轉換與選擇性。

24. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中鹼金屬化合物係為鉀或鈉化合物。

25. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中鉀或鈉化合物係選自於氫氧化鈉、氫氧化鉀、氧化鈉、氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀或以上之混合物中者。

六、申請專利範圍

26. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中鹼金屬化合物係以乾燥、固態之形式被加入。
27. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中係將固態或液態之鹼金屬化合物置於饋料流之流動路徑上。
28. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中鹼金屬化合物係以水溶液之形式被加入。
29. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中鹼金屬化合物係以汽態之形式被加入。
30. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中鹼金屬化合物係以液態之形式被加入。
31. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中催化性脫氫反應係於實質上恆定之反應溫度下進行。
32. 根據申請專利範圍第17項之方法，其更包括周期性提高反應溫度之步驟。
33. 一種將烷基芳族烴轉換成烯基芳族烴之裝置，其係包括以下之組合：(a)至少一具有入口與出口裝置且裝填有脫氫催化劑之反應室，該脫氫催化劑係由以選自於氫氧化鈉、氫氧化鉀、氧化鈉、氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀或以上之混合物中的鹼金屬化合物所促進之氧化鐵催化劑所組成；(b)導管裝置，其係供將由烷基芳族烴、蒸汽與有效量之鹼金屬化合物所組成之混合反應物流傳輸至上述反應室入口裝置，上述有效量之

六、申請專利範圍

鹼金屬化合物係相當於相對導入反應器中之總烷基芳族烴與蒸汽的量連續加入0.01至100ppm(重量計)之鹼金屬化合物；(c)鹼金屬化合物供給裝置，其係供將實質上維持轉換與選擇性之水平且不會妨礙轉換反應所須之鹼金屬化合物加至混合反應物流中；(d)檢測裝置，其係供檢測反應室出口裝置中所存有物流之化學組成；以及(e)活化裝置，其係與上述之檢測裝置和上述之鹼金屬化合物供給裝置連結，其係當接受到檢測裝置所傳來轉換或選擇性之水平已下降一預定之量的訊號時，會活化鹼金屬化合物供給裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂