

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/265

C07C 51/25 C07C 57/05

C07C 63/16 C07C 63/26

B01J 8/04 B01J 8/18

B01J 8/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01813486.6

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1193974C

[22] 申请日 2001.7.11 [21] 申请号 01813486.6

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 9 [33] DE [31] 10038755.1

[32] 2001. 2. 1 [33] DE [31] 10104406.2

[86] 国际申请 PCT/EP2001/008002 2001.7.11

[87] 国际公布 WO2002/012158 德 2002.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.28

[71] 专利权人 金属技术股份有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 福尔克·弗朗斯 赫尔穆德·多梅斯

审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

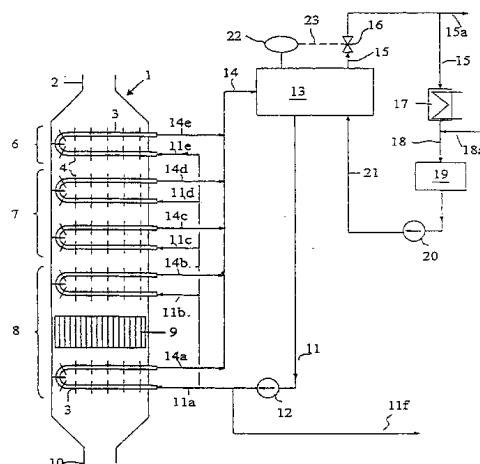
代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 部分催化氧化制备有机物质的方法

[57] 摘要

本发明涉及部分催化氧化制备有机物质的方法，在分子氧存在及 200 - 500℃ 气相下在至少一个反应器中实施该方法，该反应器构成冷却管反应器并含有催化剂。冷却流体流过反应器冷却管，从反应器中抽出气态产品混合物。冷却管反应器中总催化剂量的 40 - 100 重量% 被作为涂层置于冷却管的外部。含有原料和分子氧的原料混合物与催化剂量接触。优选，至少一半的冷却管设计为从管外部具有突出肋板的加肋管，肋板至少部分涂布有催化剂。



1. 通过部分催化氧化有机原料制备有机物质的方法，所述的反应在含有用于制备气态产物混合物催化剂的一个或多个串联连接的反
5 应器中，在分子氧及 200-500°C 下进行，其特征在于至少一个反应器构成具有冷却管的冷却管反应器，冷却流体流过该冷却管，其中在冷却管反应器中总催化剂量的 40-100 重量%被作为涂层置于冷却管外部，及含有原料和分子氧的原料混合物与催化剂层接触，及特征在于提供多个冷却系统，其将冷却流体输送到冷却管反应器的冷却管中，
10 并从其中将冷却流体抽出。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于在冷却管反应器中，至少一半的冷却管构成在外部具有突出肋板的加肋管，冷却管反应器的总催化剂量的至少 10 重量%作为涂层施加到肋板上。

15

3. 如权利要求 1 的方法，其特征在于冷却器反应器的总催化剂量的 5-40 重量%置于未冷却的金属表面。

4. 如权利要求 1 的方法，其特征在于原料混合物基本上垂直接过冷却管反应器，在反应器中冷却管部分水平布置。

20

5. 如权利要求 1 的方法，其特征在于冷却流体作为液体进入冷却管反应器的冷却管中，并在冷却管中部分蒸发。

25

6. 如权利要求 1 的方法，其特征在于冷却管反应器中催化剂涂层厚度为 0.05-5 mm。

7. 如权利要求 1 的方法，其特征在于在冷却管反应器中，至少部分产生邻苯二甲酸酐、马来酸酐、丙烯酸、乙酸或其中之一的物质。

30

8. 如权利要求 1 的方法，其特征在于冷却管反应器与至少一个另外的反应器结合，其置于冷却管反应器之前或之后。

5 9. 如权利要求 1 的方法，其特征在于其它反应器是管中具有催化剂床的多管反应器、流化床反应器或液相反应器。

部分催化氧化制备有机物质的方法

5 本发明涉及通过部分催化氧化有机原料制备有机物质的方法，所述的反应在含有用于制备气态产物混合物催化剂的一个或多个串联连接的反应器中，在分子氧存在及 200-500°C 下进行。

10 在一个或多个氧化步骤中完成原料到最终产品的转化，其中在每一个氧化步骤中，原料中的单个分子可释放一个或多个氢和/或碳原子，也同时键合单个的氧原子。释放的碳与氧结合形成二氧化碳和/或一氧化碳，释放的氢与氧结合形成水。通常部分原料被完全氧化形成二氧化碳和/或一氧化碳，另一部分转化为其他的有机物质。氧化反应需要的氧来自载气（通常环境下的空气在热交换器中被预热）。由于
15 存在多种氧化反应，因此整个过程是极其放热的。根据本发明，如由丁烷或苯生产邻苯二甲酸酐、马来酸酐，由丙烯生产丙烯酸，及由C₄烃或蒽醌生产乙酸。

20 根据该原则，全球大量的从原料混合物中生产的典型产品是邻苯二甲酸酐，所述的原料混合物包括邻二甲苯或萘及分子氧，所述的分子氧浓度为通常的环境空气或由另外的富集使其浓度增加。在含有催化剂的反应器中，在 200-500°C 下完成邻苯二甲酸酐的生产，冷却流体通过该反应器，从该反应器中引出含有邻苯二甲酸酐蒸气的气态产物混合物。对于所有的可由气相部分催化氧化生产的有机物质，
25 以下实施例描述的邻苯二甲酸的生产作为代表，其中可能使用多个串联的反应器。

30 这样的使用多管反应器的方法在 US 4592412 中已公开。反应器包括多个立管反应器，其中装填有颗粒催化剂。基于五氧化二钒的催化剂可以由载体材料上涂布催化物质形成。冷却流体在含有催化剂的

多个管的外部周围流动，以消散来自放热反应的热量。在熟知的方法中优选使用熔融盐作为冷却流体，该方法需要复杂因而是昂贵的设备。

5 除了高投资费用外，上述的多管反应器由于各种原因也存在问
题。由于反应器的重量重、尺寸大（具有通常反应器尺寸管束的单个
重量为 150-250 吨，7-9 米的直径），因此需要昂贵的特别的运输设备。
需要非商业尺寸的预制材料及劳动密集型的生产导致在反应器制造中
10 交货时间长。在单个管中不规则的催化剂床在气体一侧引起的压力损
失大，原料气输送能耗高。另外，该类型构造还涉及许多问题，大多
数是与工艺或反应相关的问题，以下将详细讨论。

 现代高性能的催化剂需要非常均一的温度以得到高的选择性和长
使用寿命。因此在围绕管的空间内冷却流体可容许的温度差接近极
15 限。在熟知的方法中，需要大的冷却流体再循环流速，以及用于再循
环泵的能耗和投资费用高。

 通常，在熟知的方法中使用具有固定的加入催化剂的反应器（固
定床），将原料转化为最终产品，在整个催化剂装填中产生的相关热
20 量是非常不均一的，注意到例如在邻苯二甲酸酐工艺中，大于 90%
的反应热产生于催化剂装填半高处的入口一侧（主反应区）。在熟知
方法的反应器中，在主反应区的催化剂中，反应温度远大于管壁的温度，
这是由于管壁与催化剂之间不良的热传导引起的，而在催化剂装
填半高处的出口一侧（次级反应区），反应温度非常接近于冷却流体
25 的温度。在催化剂半高的入口一侧通常形成了所谓的热点，其温度接
近产品的自燃温度。即使反应条件有微小的变化，也有气体自燃的危
险，由于过热导致部分或全部的催化剂损坏。在催化剂在高温下，反
馈效应另外加速过热过程，如实践所显示随反应温度的增加，催化剂
的活性因此氧化的原料量增加，其中另外产生的热量极易导致达到气
30 体的自燃温度。另外，随活性增加催化剂选择性降低，即反应的产率

下降有更多的副产品形成。

5 对于经济的邻苯二甲酸的生产，有利的是使用具有相当高原料浓度的反应器原料气体。对于相同能力的装置，可以使用更小因此不太昂贵的设备。但是在熟知的方法中，上述催化剂过渡反应的危险妨碍浓度增加到所希望的经济程度。

10 本发明的一个目的是进一步改进上述的工艺以增加产品的产率，同时改进操作的安全性及使操作费用不太昂贵。不仅可能使用一个反应器，而且也使用多个串联的反应器以能够使例如现有的装置扩容。

15 本发明的上述目的通过如下方式实现，至少一个反应器构成冷却管反应器，其中冷却流体流过冷却管，在冷却管反应器中 40-100 重量%的总催化剂量被作为涂层置于冷却管外部，及含有原料和分子氧的原料混合物与催化剂层接触。整个催化剂量的一部分也可被置于冷却管反应器未冷却的表面上。

20 本发明的另一主要方面在于在冷却管反应器中使用可蒸发的流体代替通常现有技术管式反应器中使用的熔融盐消散反应热，例如使用狄菲尔换热剂(二联苯及二苯氧化物)作为冷却流体。随后，部分参考邻苯二甲酸酐的生产，但对于其他物质的生产该解释同样适用。

25 优选在冷却管反应器中至少一半的冷却管设计为在外部具有突出肋板的加肋管，肋板至少部分涂布有催化剂。通过使用加肋管代替光滑管，可以极大地增加催化活性表面而不需增加管径或管的数量。适宜地，认为至少 10 重量%的全部催化剂量作为涂层施加到肋板上。催化剂涂层通常具有 0.05-5 mm 的层厚。

30 使用催化剂物质涂布冷却管可改进从催化剂到管壁上通过管壁到冷却流体的热传导。在冷却管反应器的主反应区，高反应温度不利于

熟知的工艺，因此应大幅降低。

5 冷却管反应器的另一优点在于使用在外部有肋板的管，这样气体一侧的热量交换表面积可以经济地增加到熟知工艺中的多个通常的反应器表面积。通过增加表面积，反应热可被更容易地消散并减少温度梯度，其可另外导致反应温度减少。通过减少反应温度，在氧化反应期间催化剂的选择性，因此产品产率通常可以增加。操作的安全性提高到这样的程度，其中催化剂的温度与气体的自燃温度差增加。

10 在上述两段中描述的降低反应温度相当大的优点在于可能增加载气中原料的浓度，远远超过熟知工艺中可能的浓度而没有过反应的危险，因为反应温度可被保持在距气体自燃温度足够安全的范围。当产品混合物冷却为产品沉积物时，要输送的载气量最后的减少也导致用于操作载气送风机及用于预热载气的能量节约。

15 通过将本发明的催化剂物质布置在冷却管肋板表面上可获得另外的能量节约。与通常熟知工艺多管反应器中使用的催化剂体不规则装填原理相比，上述的布置可导致在整个冷却管反应器中气体一侧压力损失大幅降低。除了上述节约能量的优点外，还可使送风机成本费用降低及输送载气需要的驱动力减少；由于更低的输送压力，这样送风机更简单建造更便宜，由于更低的能量需求，驱动力可设计地更小。

20 在冷却管反应器中，用新催化剂更换旧的、废催化剂比在多管反应器中所用时间更短，其中在多管反应器中每一管要高精度地单独装填。在本发明的原理中，单个的管束设计为可从反应器中拆卸，由此具有废催化剂的管束可以时间费用节约的方式被新涂布的管束取代。

25 （管）束的可拆卸性也加速了废催化剂物质的移去，随后进行新的涂布而没有例如在催化剂制造工厂中反应器的停顿。管束可容易地以标准尺寸制造，由此可以使新涂布的束在另外装置的反应器中再利用。

30

对于在反应器入口处获得大量的反应热，极其重要的是本发明方法的经济性可使冷却管束数量减少到最小。例如通过使用比钢具有更高热传导率的材料（如铜）作为主反应区的肋板可实现上述目的。因此可使用厚度更小的相对大的肋板，由此肋板边缘与内管之间的温差很小。

在冷却管反应器的次反应区，其中反应热大幅减少，但如主反应区的同样尺寸的钢肋板也可使用。这样另外的优点是在反应器的所有部分中具有相等的几何构造条件。

对于加肋管的热传导性能，除了尺寸和材料外，单个肋板的形状也很重要。例如圆肋板比方形或长方形肋板具有更有利的温度分布。因此，该形状尤其适合于具有高热负荷的反应区。但是在方形或长方形的情况下，每单位体积可容纳更大的热交换表面。这反过来对于具有低热负荷的反应区有利。当使用长方形的肋板时，选择长度和宽度例如为 2:1 是有利的，这样每一个肋板可与 U 形管的两个支柱相连接。在极其高的热负荷情况下，厚度变化的肋板也是有利的，即靠近内管的肋板厚度最大，沿边缘均匀减少。

具体地说，在冷却管反应器的出口区域，没有必要在各点通过冷却流体对催化剂进行骤冷。因此，当全部催化剂量 的 5-40 重量%置于未冷却的金属或其他适当材料的表面上是适宜的经济的。交替使反应气体通过未冷却的和冷却的催化涂布的表面是有利的。

与通常使用熔融盐熟知的多管反应器相比，在冷却管反应器中使用可蒸发冷却流体的主要优点是温度均一，其仅依赖于流体的压力，但同时也具有更好的热传导性。由于通过蒸发而不是通过如在熔融盐情况的增加温度可有利地完成热的吸附，因此，对于需要消散的热，冷却流体的再循环流速不起主要作用，只要提供于每一个冷却管的流体量至少与必须蒸发的量一样多就可以。

当再循环的冷却流体遍布单个冷却管时，以下描述流体行为会产生问题：

5 由于在不同反应区的冷却管中要被蒸发的冷却流体量不同，在冷却管的内表面产生了不同的压力损失，其中产生大量蒸气的高热传导区中压力损失大，产生蒸气很少的低热传导区压力损失小。当在冷却剂边上的所有冷却管并联布置时，通过产生大量蒸气管的流量比通过产生很少蒸气管的流量小。但当对于该方法，更大的流量通过产生大量蒸气的管比通过产生很少蒸气的管更有利。适当地，在每一个单独管
10 管的进口或出口一侧，使用限流器对不同的流动阻力进行限制可实现上述目的。适当地，在各自的反应管中限流器的流动阻力要适合预期产生的蒸气。

使用可蒸发冷却流体的另外的优点在于蒸汽转鼓中的流体相一经
15 分离，在冷却管中形成的冷却流体的蒸气可用于邻苯二甲酸酐装置的其他部分。特别的优点是可获得高温的蒸气。这样可容易地取代必须设计用于至少 300°C 温度的复杂而且昂贵的加热装置，如电加热或火加热装置，和独立的热传导系统。这样可节约大量的投资和操作费用。

20

该方法的优点是可在不同的温度下操作不同的反应区。例如通过使反应器与两个或多个独立的冷却系统连接而实现。冷却流体可以是组成相同或不同的物质。

25 原料混合物基本上水平或基本上垂直地通过冷却管反应器（从顶部到底部或从底部到顶部）。当反应器设计为垂流流动时，可节约空间，朝向气体空间的冷却管可以设计为 U 形管而没有焊缝，并在反应器内焊接，这样在焊缝泄漏的情况下，也没有冷却流体进入气体空间。

30 冷却管反应器可以单独使用或与一个或多个其他反应器串联连接

使用，其可以提供于冷却反应器之前和/或之后。仅作为实施例，此处提及多管反应器、流化床反应器及液相反应器。

5 参考附图将解释使用冷却管反应器方法的具体实施方式。虽然参考邻苯二甲酸酐的生产，但也可类似地生产另外的物质。

在附图中

图 1 是该工艺的流程示意图。

图 2 是放大的冷却管部分的纵向部分。

10 图 3 是具有两个独立冷却回路工艺的流程示意图，及图 4 具有两个反应器的工艺流程示意图。

15 在如图 1 示意的冷却管反应器 (1) 中，蒸气原料混合物含有邻二甲苯或萘和分子氧，从上部进口 (2) 流入。在反应器中，至少 40 重量%的催化剂 (5) 作为涂层置于多个冷却管 (3) 的外部，参见图 3 和 4，将冷却管环形肋板 (4) 焊接到其上。在图 2 中，示意了该管的部分，在其外部提供了由点表示的催化剂涂层 (5)。

20 图 1 的反应器 (1) 具有预热区 (6)、主反应器区 (7) 和次级反应区 (8)，每一个反应区的温度稍有不同。通过这些反应区，原料混合物向下流入并经过涂布催化剂的管。含有邻苯二甲酸酐蒸气的混合物通过出口 (10) 离开反应器 (1)，于是以熟知的方式冷却，此处没有示意 (如 US 4592412)。

25 所有的反应区 (6、7、8) 都具有加肋管束 (3)，冷却流体流经该管束。在该冷却管的旁边，也有未冷却的具有催化剂涂层的金属或非金属表面 (9)，需要的是这些属于次级反应区 (8)。但反应器 (1) 入口区域的预热区束可以被选择地催化涂布或不涂布。

30 单个管束可以拆卸方式并入反应器或被焊接到反应器。管束的各

个部分例如彼此不可分割地连接，在成品的束上进行催化剂涂布，在图中没有详细示意。冷却管长度的最大部分水平延伸进入对应于卧式U-形管的反应器内部，由此避免了在气体空间中的焊接。因此也可在很大程度上避免由于热膨胀引起的热应力的问题。

5

冷却流体是从蒸汽转鼓（13）经由泵（12）通过管线（11）来的流体，通过管线（11a~11e）分布于各个管。适当的，因为流体部分地在冷却管中蒸发，所以冷却流体从下面进入冷却管（3），这样可以利用蒸发热进行冷却。作为适当的冷却流体，可以使用例如狄菲尔换热剂(二联苯及二苯氧化物)，一种合成的导热油。部分蒸发的冷却流体通过管线（14a~14e）离开管（3）经管线 14 流入蒸汽转鼓（13）。

10

冷却流体蒸气在管线（15）中通过节流阀（16）逃逸，在热交换器（17）中冷却。形成的冷凝液通过管线（18）流入中间容器（19），于是通过泵（20）和管线（21）被再循环回蒸汽转鼓（13）。压力控制器（22）监视蒸汽转鼓（13）中的压力并使其保持在基本恒定的预定值，如果需要通过信号线（23），可以使节流阀（16）启动。通过控制基本上恒定的压力，管线（11）中液态冷却流体的温度及冷却管（13）中部分蒸发的冷却流体的温度可保持在希望的温度，当使用狄菲尔换热剂(二联苯及二苯氧化物)作为冷却流体时，通常为约300~400°C。

15

20

当使用两个反应器时，例如当装置扩容时，其他的反应器或置于冷却管反应器（1）的入口（2）之前或出口（10）之后。

25

图 3 示意了与图 1 相同的反应器，但与两个独立的冷却回路连接。反应器次级反应区（8）因此可在与主反应区（7）温度独立的温度下进行操作。如图 1 示意，主反应区（7）的冷却管（3）提供有通过管线（11c~11e）来自蒸汽转鼓（13）的冷却流体。但次级反应区的冷却管（3）含有来自次级蒸汽转鼓（26）的冷却流体，在两个蒸汽转

30

鼓（13 和 26）中的冷却流体的温度可以不同。部分蒸发的和未蒸发的冷却流体通过管线（27a、27b）流入收集管线（27），由此进入蒸汽转鼓（26）。可以如图 1 示意的相同的方式进行蒸汽转鼓（13 和 26）加压、冷凝和冷凝流体的再循环。

5

在本发明的另一个方面，使用产生的部分反应热以加热置于反应器区外部的邻苯二甲酸酐的加热装置，例如在粗邻苯二甲酸酐的热处理和蒸馏中。为实现该目的，冷却流体可选择地作为蒸气通过管线（15a）或作为液体通过管线（11f）抽出，提供给要加热的装置。

10 冷凝的蒸气或冷却的液体随后被再循环通过管线（18a）进入反应器冷却回路。

图 4 显示了类似于图 1 的冷却管反应器（1），但没有预热区（6）和主反应区（7）。在该冷却管反应器之前，提供了另外的反应器，在这种情况下是一个传统类型的多管反应器，其中进行原料气和主反应的预热。这种其他的反应器称为管式反应器，在图 4 和实施例 2 中进一步进行描述。

15

在这种管式反应器（31）中，含有邻二甲苯或萘和分子氧的蒸气原料混合物流入入口（32）。在管式反应器（31）中，催化剂（34）以颗粒状置于多个间接冷却管（33）内部。

20

为消散热量及控制温度，使用冷却流体例如熔融盐，其通过管线（35）进入管式反应器（31）的低部，通过在管外部所述的低处，经过管线（36）在上端离开该管。因为其为熟知的装置，在此处略去了用于输送和再冷却冷却流体装置详细的描述。

25

管式反应器（31）具有预热区（6）和主反应区（7）。通过这些区，原料混合物向下流入装填满催化剂（34）的管（33）内。蒸气产物混合物含有邻苯二甲酸酐蒸气和大量的未反应原料及可能的中间

30

产物，通过出口（37）离开管式反应器（31），流经管线（38）到达冷却管反应器（1）进一步反应。

5 来自管式反应器（31）的蒸气混合物通过上部入口（2）进入反应器（1）。在反应器（1）中催化剂至少被部分置于多个冷却管（3）的外部，如图1所示意。与图1相对照，图4的反应器仅有次级反应区（8），因为预热区（6）和主反应区（7）已经置于管式反应器（31）内。蒸气产物混合物含有邻苯二甲酸酐蒸气，但基本上没有未反应的原料或可能的中间产物，通过出口（10）离开反应器（1），然后
10 根据熟知的方式冷却，在此处未示意（如US 4592412）。

通过部分蒸发冷却流体可以如图1描述的相同的方法进行图4中反应器（1）的热消散和温度控制。

15 实施例 1:

该实施例使用仅包括一个对应于图1的反应器的方法。设计的冷却管反应器（1）在正常情况下预热到 180°C 的空气每小时的流量为 60000 m³，在蒸气条件下所述空气混合有作为原料的 6000 kg 的邻二甲苯。通过入口（2）进入反应器的气体混合物的温度为 150°C。使用的邻二甲苯在主反应区（7）有 90%进行了反应，其余在次级反应区
20 （8）反应以得到最终产品邻苯二甲酸酐及副产品。

反应器垂直布置，气体从上部进入。反应器的形状为长方形，宽度为 3200 mm 及深度为 3100 mm，其中包括入口和出口的气体侧排气管的总高度为约 6' m。在反应器内部，两个加肋管的热交换器束置于彼此紧邻的同一水平面。进入的气体混合物首先流入预热区（6），因此被加热到 250°C，其中所述的预热区是由一对由钢制造并联布置的 U-形加肋管热交换器束制造。液体狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）流入束的管（3），其中狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）
25 进入管（11e）温度为 370°C，当流过管时在出口（14e）被冷却到约
30

320°C。

5 预热的原料气体随后流过主反应区（7），所述的反应区由 15 对
并联布置的 U-型加肋管热交换器束组成，在其管外表面涂布有催化物
质。该催化物质主要由五氧化二钒和二氧化钛组成。在气体混合物与
催化剂接触期间，其中含有的邻二甲苯与其中同样含有的氧反应形成
邻苯二甲酸酐及其他副产品，释放了反应热。狄菲尔换热剂（二联
苯及二苯氧化物）流经管（3）的内部，其通过蒸发吸收反应热，由
此可保持催化剂的温度。每一束配有并联布置的 21 个 U-形管（3）。
10 U-形加肋管的外径为 30 mm，壁厚为 2 mm，直管长度为 3.0 m。肋板
的外径为 60 mm，厚度为 0.5 mm。肋板和内管的材料是铜。两条邻近
肋板的距离为 1.5 mm，这样每一个 U-形管有 3000 条肋板。每一束的
肋板表面积提供有催化涂层为 273.1 m²。

15 主反应区（7）的所有加肋管的热量输出为约 22.600 kW，在所使
用的邻二甲苯具有预期 90%转化率时，该热量可被消散。由于管壁内
部与肋板内的热传导及管壁和蒸发的狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧
化物）之间的热传导需要温差，因此温度从管到肋板边缘增加。在实
施例中，蒸发的狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）液体为 370°C，
20 在肋板基底上的肋板为 374°C，肋板边缘为 384°C。由于每一对束有
利的布置，在气体物流之前及之后的每一对相互抵消 180°C，整个主
反应区的总高度为 1950 mm。

25 反应气体混合物随后流过次级反应区（8），其中剩余邻二甲苯
被转化。产生的反应热为约 2500 kW。次级反应区由 20 条加肋管热交
换器束组成，而 10 个组件没有蜂窝状催化涂布的单块陶瓷体（9）的
冷却。对于设计、尺寸和布置，加肋管热交换器束基本上与用于主反
应区（7）的束一样，不同之处为次级反应区的肋板厚度为 1 mm，束
完全由钢制造。如在主反应区一样，束可成对地抵消。在最下面的 5
30 对束之后，每一对配有未冷却单块体组件的层。

狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）再循环泵（12）从蒸汽转鼓（13）中吸取单个反应器区所需的液态狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物），所述的蒸汽转鼓置于泵上方 11 米处。如果需要，其可给单个的反应器区提供不同量的液态狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物），即 100 m³/h 给预热区、2000 m³/h 给主反应区及 200 m³/h 给次级反应区。

来自单个反应器区束的狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）部分是液态部分是蒸气，通过共同的收集管线（14）被再循环回蒸汽转鼓（13）。在蒸汽转鼓中，蒸气相和液相彼此分离，得到的液体用于另外的再循环。蒸汽转鼓中的压力为 7.5 巴，其对应于温度 370°C 的饱和蒸汽（压）。狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）蒸气通过管线（15）排出的量为 400.000 kg/h。

通过管线（15）从蒸汽转鼓中排出的蒸气狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）大部分在几个冷凝器（17）中被再液化，收集在容器（19）中，通过泵（20）再循环回蒸汽转鼓（13）中。

在其中之一冷凝器中，冷凝热用于产生 51 巴的饱和蒸汽。在与其并联连接的另外的冷凝器中，因此产生的饱和蒸汽被过热到 330°C 的温度，因此可用于驱动蒸汽轮机。通过利用冷凝 400,000 kg 狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）蒸气每小时可传导的热量，这样可产生约 37 吨的过热蒸汽。

加热蒸馏粗邻苯二甲酸酐需要的热量为 2000 kW，蒸气冷凝液另外抽出部分的量为 32,000 kg/h。在耗热设备中冷凝的冷却流体通过管线（18a）返回进入反应器冷却剂系统。

实施例 2:

该实施例使用对应于图 4 的方法。设计的两个反应器 (31) 和 (1) 的载气 (预热的环境空气) 体积流量为 60.000 Nm³/h, 在蒸气条件下其中载气负载有作为原料的 7200 kg/h 的邻二甲苯。通过入口 (32) 进入管式反应器 (31) 的气体混合物的温度为 143°C。

5

管式反应器 (31) 具有垂直布置的 15000 个内径为 25 mm 长度为 3.4 米的钢管 (33)。管内的催化剂 (34) 装填高度为 3.1 米, 由直径为 7 mm 长度为 7 mm 的环形惰性陶瓷材料载体组成, 其上提供有主要是五氧化二钒组成的催化材料的薄层。

10

温度为 144°C 预热的空气和蒸气邻二甲苯的气体混合物作为原料从上部进入管 (33)。当流经上部、没有催化剂的约 150 mm 的管长部分, 及装填催化剂的最上部的 100 mm 时, 气体在预热区 (6) 被加热到反应温度 330°C。

15

由于随后反应开始, 气体更加被加热, 一经超过冷却流体的温度 350°C 时就将热量消散到管壁。在低于催化剂床入口 500 mm 处, 气体达到其最高的温度 410°C (热点)。低于该热点, 气体再一次被冷却, 一经离开管 (33) 达到 360°C 的温度。

20

气体混合物一经与主反应区 (7) 的催化剂 (34) 接触, 其中含有的邻二甲苯反应形成邻苯二甲酸酐及其他副产品, 释放反应热。反应条件是这样的, 通过管线 (38) 未反应的约 10% 所使用的邻二甲苯与反应气离开反应器 (31)。

25

在所使用邻二甲苯具有预期 90% 转化率时, 来自反应器 (31) 的通过冷却要消散的热量输出为约 18.000 kW。

冷却管反应器 (1) 垂直布置, 如图 4 示意, 气体混合物从上部进入。反应器的形状为长方形, 宽度为 3.2 m 及深度为 3.1m, 其中包

30

括入口和出口的气体侧排气管的总高度为约 4 m。在反应器（1）内部，两个加肋管的热交换器束（3）或两个未冷却的组件（9）每一个彼此紧邻置于同一水平面，以下将进一步详细描述。

5 来自管式反应器（31）的反应气流入冷气管反应器（1）中束（3）和未冷却组件（9）附近。束和组件在其表面上涂布催化物质。当气体混合物与催化剂接触，其中含有邻二甲苯与其中在管式反应器（31）中形成的中间产物与同样其中含有的氧反应形成邻苯二甲酸酐及其他副产品，释放反应热。反应器（1）中产生的反应热为约 3000 kW。

10

反应器（1）具有 20 个加肋管热交换器束（3）和 10 个组件（9），所述组件由蜂窝状单块陶瓷体形成而没有冷却。束的 U-形加肋管（3）在其外部有催化涂层，在蜂窝内部提供单块体组件（9）。在上述两者中，催化物质主要由五氧化二钒组成。

15

束成对布置。在最下面 5 对束后，每一对配有同样成对布置的未冷却的单块体组件（9）。

20

狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）流经束的管（3）内部，其中狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）通过蒸发而吸收反应热，由此可保持催化剂的温度。

25

每一束配有并联布置的 21 个 U-形管（3）。U-形加肋管外径为 30 mm，壁厚为 2 mm，直管长度为 3.0 m。肋板的外径为 60 mm，厚度为 1 mm。肋板和内管的材料是钢。两条邻近肋板的距离为 1.5 mm，这样每一个 U-形管有 2400 条肋板。每一束催化涂布的肋板表面为 218.5 m²。

30

由于管壁内部、肋板内部的热传导及管壁与要蒸发狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）之间的热传导需要温差，因此温度从管到肋

板边缘增加。在实施例中，蒸发的液体为 350°C，在肋板基底上的肋板为 350.5°C，肋板边缘为 360°C。

5 未冷却组件由催化涂布的蜂窝状边缘长度为 150×150×150 mm 的单块组件组成。由于蜂窝中释放的反应热没有被消散，当气体流过单块组件时被加热 1-5°C。当气体随后流过冷却束通过在加肋管释放热量使高温再一次降低。

10 由于每一对束有利的布置，在气体物流之前及之后的每一对相互抵消 180°C，整个反应区（8）的总高度为 2.1 m。

15 通过狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）再循环泵（12）从蒸汽转鼓（13）中吸取用于冷却反应器管需要的液态狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物），其中所述的蒸汽转鼓置于泵上方 10 米处。其输送量为 250 m³/h。

20 通过管线（14a 和 14b）来自束的狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）部分是液态部分是蒸气，通过共同收集管线（14）被再循环回蒸汽转鼓（13）。在蒸汽转鼓中，蒸气相和液相彼此分离，得到的液体用于另外的再循环。通过在蒸气出口管线中使用节流阀（16），通过脉冲管线（23）由压力控制器（22）使其启动，使蒸汽转鼓中的压力保持在 5.6 巴的恒定压力，其对应于 350°C 的饱和蒸汽压。通过管线（15）排出的狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）蒸气量约为 45.000 kg/h。泵的排出压力为 1 巴，用于克服束中的流动阻力，所述的束具有节流阀体及在管线中提供和排出狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）。

30 通过管线（15）从蒸汽转鼓（13）中排出的蒸气狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）大部分在冷凝器中（17）被再液化，收集在容器（19）中，通过泵（20）再循环回蒸汽转鼓（13）中。冷凝热用于产

生 51 巴的饱和蒸汽压。通过利用冷凝 45.000 kg/h 狄菲尔换热剂（二联苯及二苯氧化物）蒸气传导的热量，因此产生 4 吨/h 的蒸汽。

图3

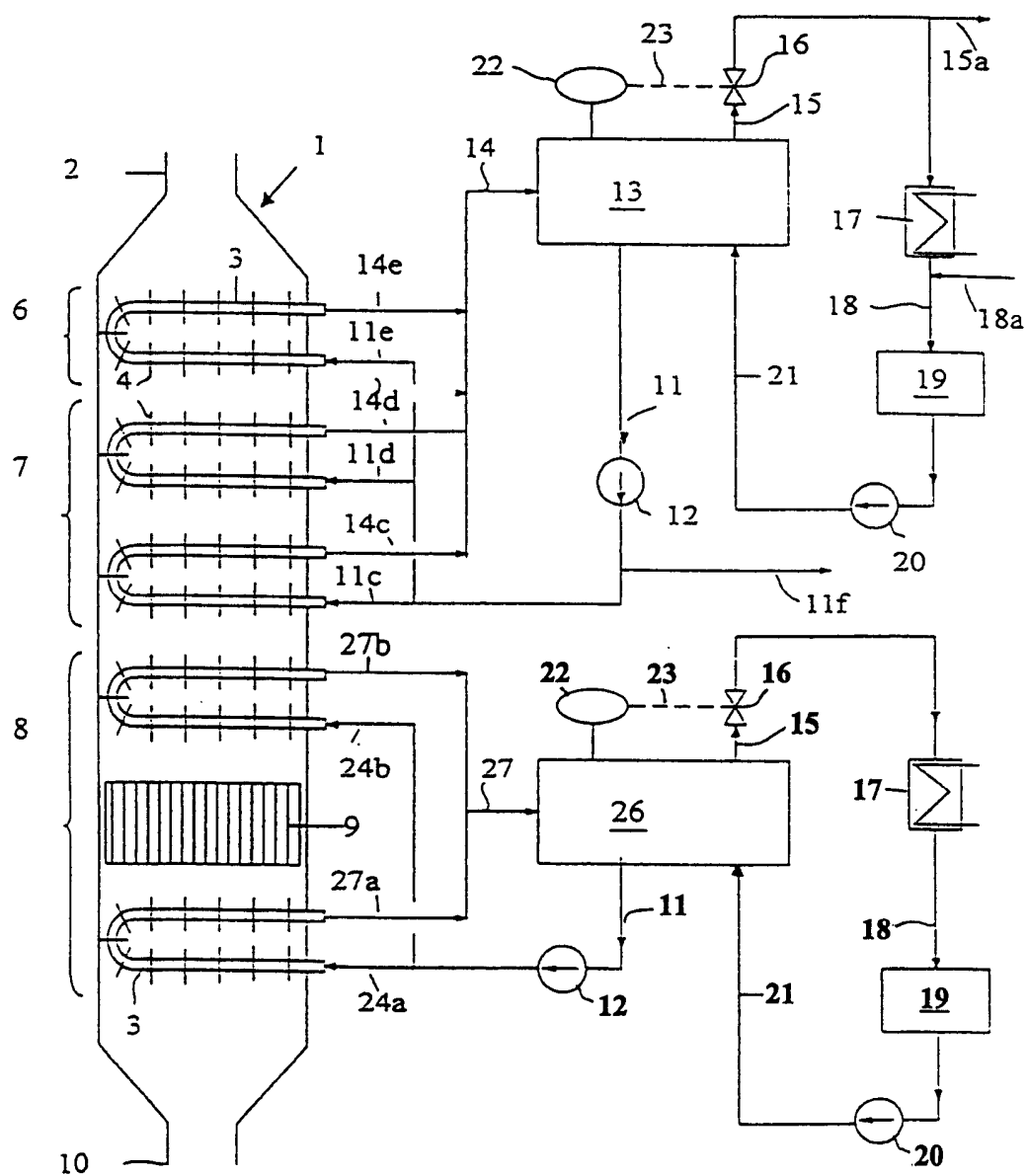


图4

