[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07C 4/16
B01J 19/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190869.0

[45]授权公告日 1999 年 4 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1043037C

[22]申请日 94.1.4 [24]颁证日 99.2.20
[21]申请号 94190869.0
[30]优先权
[32]93.1.4 [33]US [31]08/000,017
[86]国际申请 PCT/US94/00106 94.1.4
[87]国际公布 WO94/15896 英 94.7.21
[85]进入国家阶段日期 95.7.4
[73]专利权人 切夫里昂化学公司
地址 美国加利福尼亚
[72]发明人 J·V·海叶 B·F·姆拉思克
R·A·因斯 D·P·哈格维谢
W·J·卡尼拉 D·C·克拉莫
[56]参考文献

CN1067258	1992.12.23	C10G35/04
DE3151499	1983. 7.14	C07C4/14

审查员 00 00

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 加氢脱烷基化方法

[57]摘要

本发明公开了一种加氢脱烷基化方法，它将加氢脱烷基化反应器的至少一部分用 耐碳化组合物处理，例如向基底构成材料上涂布薄膜或涂层。该反应器在低硫条件下运行。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.可加氢脱烷基化烃的加氢脱烷基化方法，它包括：(i)用耐碳化组合物处理加氢脱烷基化反应器系统的至少一部分，该步骤包括向在加氢脱烷基化条件下易于碳化的反应器系统的表面涂布耐碳化组合物涂层或薄膜，所述耐碳化组合物包括铝、锑、砷、铋、黄铜、铬、锗、铟、铅、硒、碲、锡或者它们的金属互化物或合金，以及(ii)在所述处理后的反应器系统中，使所述烃与氢气在加氢脱烷基化条件下接触。

2.根据权利要求1的方法，其中，所述涂层或薄膜在基底材成材料上以镀层、贴面、漆或其它涂层的形式形成。

3.根据权利要求2的方法，其中，所述涂层或薄膜在基底材成材料上以镀层、贴面、漆或其它涂层的形式形成，其厚度为0.0127至0.381mm。

4.根据权利要求3的方法，其中，所述涂层或薄膜在基底材成材料上以镀层、贴面、漆或其它涂层的形式形成，其厚度为0.0508至0.2032mm。

5.根据权利要求1的方法，其中，所述耐碳化组合物含有锡。

6.根据权利要求1的方法，其中，向烃中加入有机锡、非硫、抗碳化和抗焦炭化试剂。

7.根据权利要求1的方法，其中，反应器系统的一部分被置于371 ~ 982 ℃的温度。

8.根据权利要求7的方法，其中，反应器系统的一部分被置于

至少 482 ℃的温度。

9.根据权利要求 1 的方法，其中，所述烃是甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、混合的二甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯和其它 C_7 - C_{10}烷基苯，或者含有烷基取代的苯。

10.根据权利要求 9 的方法，其中，所述烃是甲苯。

11.根据权利要求 1 的方法，其中，接触步骤(ii)在硫量不超过 100PPm 的低硫条件下进行。

12.根据权利要求 11 的方法，其中，接触步骤(ii)在硫量不超过 50PPm 的低硫条件下进行。

13.根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤(i)包括以下述方法为加氢脱烷基化反应器系统的钢质区域提供耐碳化和耐磨擦保护层：(a)在该钢质区域涂布可形成耐碳化保护层的金属镀层、贴面或其它涂层，其厚度足以在操作过程中使钢质区域与烃隔离、同时避免任何显著的液态金属变脆，和(b)形成通过中间富碳化物粘结层粘结于钢质区域上的保护层。

14.根据权利要求 13 的方法，其中，它包括形成通过中间富碳化合物、贫镍粘结相粘结于钢质区域上的保护层。

15.根据权利要求 1 的方法，其中，所述耐碳化组合物以漆的形式涂布。

说　明　书

加氢脱烷基化方法

本发明涉及可加氢脱烷基化烃的改进加氢脱烷基化方法，特别是在低硫条件下的方法，它将碳化降至最低，从而防止了工厂的过早停工。

多年来，人们将可加氢脱烷基化烃如烷基芳烃加氢脱烷基化。主要方法包括将甲苯和类似的烷基取代苯转化成苯和各种付产物。这些方法或是催化方法或是非催化方法。催化方法采用一种或多种促进烷基芳香化合物转化成苯和烷基的催化剂。非催化方法通常通过加热和加压，以促进烷基芳香化合物转化成苯和烷基。

一些常规催化加氢脱烷基化方法使用载于氧化铝载体上的*VI-II*族金属，如*Rh*和*Pt*。例如*Kovach*等人在美国专利*No.* 3，700，745中公开了一种加氢脱烷基化方法，它包括使烷基芳烃与包括活性*VIII*族金属如铂、铑、钯、钌和镍的催化剂接触。其它催化加氢脱烷基化方法使用沉积于氧化铝载体上的氧化铬类催化剂。例如，*Daly*等人在美国专利*No.* 4,451,687中公开了一种烷基芳香化合物加氢脱烷基化的催化剂，它含有氧化铝载体上的氧化铬。其它催化加氢脱烷基化方法使用上述催化剂的变体或完全不同的催化剂，例如可参见美国专利*No.* 3,686,340、3,966,833、4,189,613、4,191,632、4,463,206和5,053,574。

但是，催化方法不总是适于将烷基芳香化合物转化成苯和烷基。特别是，在适宜温度和压力下，这些催化剂的活性、选择性和转化率不总是适于大规模的加氢脱烷基化。如果升高温度或压力，将加剧付产物，如芳环的加氢裂化。

此外，某些催化剂在使用过程中将失活，这可能是由于在催化剂表面上形成焦炭造成的。据信，这是由于催化活性点促进了氢解产物或芳烃的聚合，从而在催化剂表面上形成烃缩合物，在反应条件下，这些缩合物脱氢形成焦炭。由于焦炭被强烈吸附在促进脱烷基化的活性点上，因此上述反应降低了催化剂的活性。换言之，这些焦炭或碳聚集物使促进脱烷基化的活性催化点中毒。这可参见美国专利 *NO.* 4,451,687。

此外，一些催化剂会由于硫的存在、特别是进料中的噻吩硫的存在而在使用过程中失活。即，由于进料中硫的存在，经过一段时间，如某些贵金属催化剂的催化剂会失活。如果硫已使催化剂失活至难于转化原料时，这些催化剂必须被置换或再生。

由于催化加氢脱烷基化方法的上述缺点，已开发了非催化加氢脱烷基化方法。这些方法主要借助于加热和加压，将烷基芳香化合物转化成苯和离解的烷基化合物。

Button 等人在美国专利 *NO.* 3,607,960 中和 *Loboda* 在美国专利 *No.* 4,058,452 中公开了烷基芳烃如甲苯的热加氢脱烷基化、来制备苯的方法。两种方法都使至少一种烷基芳香化合物与氢气的气态混合物经过温度达 **538 ~ 982 ℃** 的反应区域，并从流出物中分离苯。其它描述可加氢脱烷基化烃的热脱烷基化的专利包括美国专利 *NO.* 2,929,775 、3,160,671 和 3,284,526。

热加氢脱烷基化方法由于不使用易于失活的催化剂，因此克服了上述催化加氢脱烷基化方法的缺点。但是，在没有适宜催化剂的存在下，为转化烷基芳香化合物，要求采用高温和高压，因此该方法也有本身固有的问题。

在传统加氢脱烷基化方法中，加入的硫有效地抑止了碳化。这些硫一定程度地抑止了碳化。但是，对于低硫或无硫系统，就不会有这种抑止作用，特别是在系统置于高温时，如在热加氢脱烷基化时。

碳化引起的问题包括焦炭化、系统金属的碳化和金属粉尘化。钢壁由于碳化变脆会导致“金属粉尘化”，即由于金属的腐蚀产生催化活性微粒和金属微粒。过量的“金属粉尘化”在系统中产生活性金属微粒，这些微粒又提供了形成焦炭的其它活性点。

在加氢脱烷基化方法中，焦炭化通常不是一个必须解决的问题，但是在无硫情况下，会过量形成焦炭却加剧了这一问题。事实上，焦炭颗粒中的活性金属微粒通常导致在整个系统中产生焦炭。即，活性金属微粒在其本身上和系统中这些微粒的聚集处诱发了焦炭的形成，导致了焦炭堵塞和放热反应的过热区域。结果，反应器系统发生过早焦炭堵塞，使该系统过早停工。

防止碳化、变脆和金属粉尘化的一个解决方法是向进料中加硫，从而有效地抑止碳化。但是，加硫增加了操作成本和复杂性。此外，硫的使用也引起的环境污染，并且有危险，这些应尽量避免。此外，在高温下，进料中加入硫仍会发生焦炭化和碳化。

因此，本领域仍需一种可加氢脱烷基化合物的改进加氢脱烷基化方法，它可以避免碳化，特别是在无硫或低硫条件可避免碳化。这种方法包括抑制引起系统金属碳化不希望的催化活性的措施。

因此，本发明的一个目的是提供背景技术需要的解决焦炭化、碳化和金属粉尘化的方法。特别是，发现了导致过早焦炭堵塞的碳化和金属粉尘化的机理，使本领域熟练技术人员能够找到解决上述问题的方法。

本发明的另一目的是提供在可加氢脱烷基烃的热脱烷基化方法中防止碳化和金属粉尘化的方法。该方法包括预处理暴露于脱烷基化环境的表面，形成比制备反应器系统的常规材料更耐变脆、碳化和金属粉尘化的保护层。

应用本发明方法特别可在无硫条件下将可加氢脱烷基化烃脱烷基化。因此，本发明防止碳化方法的优点包括无需加烃进料和其它循环物流中加硫。此外，也可以使用低硫含量的烃进料。

更优选地，本发明涉及一种烃的热加氢脱烷基化方法，它包括，在低硫条件下，使烃与氢气在耐碳化和金属粉尘化的反应器系统中进行接触，该反应器系统是对常规钢质反应器系统的改进。

另一方面，本发明提供防止变脆的反应器系统。防止变脆大大抑止了反应器系统中的金属粉尘化和焦炭化，使其可操作更长的时间。此外，在加氢脱烷基化过程中，特别是在热加氢脱烷基化方法中可采用更高的温度，提高了生产率。

另一更优选的实施方案涉及如下发明：简单地为反应器系统提供一保护镀层、贴面或其它涂层如漆，可完全避免前述问题。这种保护层必须足够厚，为基底金属提供完全保护的涂层，并且保护层必须在整个过程中保持完整。即使极少的缺陷、针孔或其它瑕疵也会提供碳化点，足以导致停工。

有效的保护层必须耐有害的化学变化以及耐剥离和/或龟裂。

此外还发现，所有保护层必须具有足够的厚度，以完全覆盖待保护的表面，并且必须在整个操作过程中保持完整。因此，该保护层必须足以耐在装载催化剂、开工和操作过程中的摩擦。

该优选实施方案使用了将保护层与待保护的基底钢材粘结在一起的中间粘结层。在这里，该反应器系统包括具有保护层的钢质区域，该保护层、优选为锡化物层将钢质区域与烃分离，其厚度必须足以使钢质区域与烃环境完全分离，从而防止金属变脆。该保护层用一中间富碳（相对于钢质基底）粘结层粘结于基底钢材上；对于不锈钢基底，使用中间富碳、贫镍（相对于钢质基底）粘结层。

对于锡化物外保护层和不锈钢基底，锡化物层是富镍的并包含碳化物包合物，而中间富碳、贫镍粘结层包含锡化物包合物。优选的碳化物包合物是粘结层的继续延伸或突起，它从中间富碳、贫镍粘结层延伸到锡化物相中，但不间断锡化物相；同样地，锡化物包合物从锡化物层中继续延伸到富碳、贫镍粘结层中。上述碳化物包合物存在于锡化物层中、并且锡化物包合物存在于中间富碳、贫镍粘结层中的结构促进了保护层的粘结，从而提高的耐磨性。中间富碳粘结层和富镍锡化物层之间的界面是不规则的，但也不间断。

虽然需要保证待保护的金属基底的完全涂布，但也必须避免涂布过多或过厚的保护层材料。如果太厚，例如涂层的合金材料在固化前已局部郁积，会发生液体金属变脆。液体金属变脆实质上是合金材料（如锡或锗）对金属的一种腐蚀，在还原条件下，合金材料对金属的腐蚀性极强，破坏了金属相。

此外，已发现某些优选的涂层是耐硫的，例如，基于锡的保护层可耐至多 200*ppm* 硫。保护层不需过硫化金属相，降低了硫化物腐

蚀并提高了产物和减轻了废物处理问题。基于铬、*Sb* 和 *Ge* 的保护层甚至可耐更高、至多 5% 或更高的硫量。最优选保护层可在至少 200 小时、优选至少 400 小时、最优选 600 小时内耐硫的腐蚀，不会分解至发生碳化的程度，避免由于过量焦炭化而使系统停工。

下面更详细的说明及附后的权利要求书将使本发明上述以及其它目的、优点、技术特征方面更明显，也使人更清楚地理解本发明的实质。

图 1 是对比用加氢脱烷基化反应器，在操作时完全被焦炭堵塞；

图 2 是本发明用加氢脱烷基化反应器，它在操作过程中不会被堵塞。

下列对防止碳化的方法，烃的加氢脱烷基化方法和反应器系统的说明只是本发明的优选实施方案，不应当认为是对本发明范围的限制。因此根据这些说明和后附的权利要求书，这些方案和其等同变换对本领域熟练技术人员来说是显而易见的。

如上所述，本发明提供在可脱烷化烃的加氢脱烷基化方法中防止碳化的方法。该方法包括用在脱烷基化条件下防止碳化的金属预处理反应器系统的表面。在另一方法中，加氢脱烷基化反应器系统用防止或降低碳化和金属粉尘化的组合物处理或由该组合物制成。

可脱烷化烃的加氢脱烷基化方法主要包括将含有该烃和氢气的气体混合物在一反应器系统中、在足以将该烃转化成苯和其它付产物的温度下处理。

在一优选实施方案中，根据下列反应，作烷基苯如甲苯制备苯：

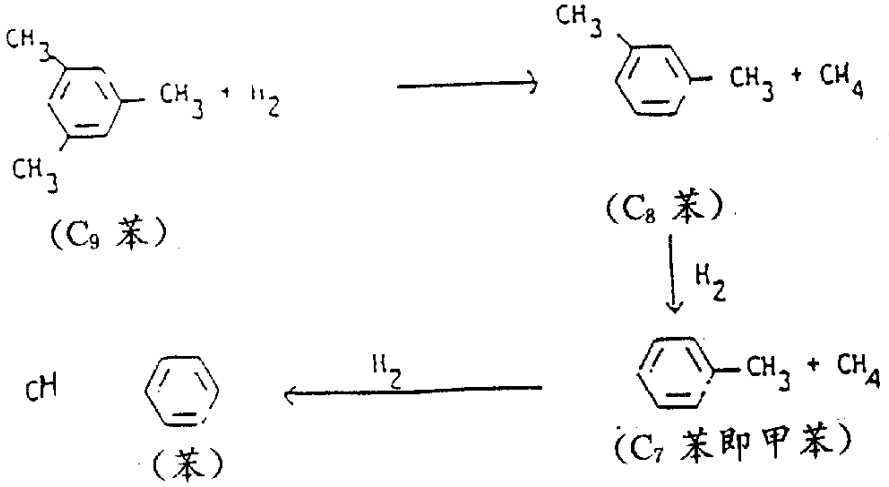
$$C_6H_5R_1+H_2\rightarrow C_6H_6+R_1H$$

其中，R_1 是被除去的烷基。

对于混合的烷基苯原料，R_1 可由 1、2、3 或 4 个甲基组成，甲基和乙基的组合组成，或由 C_1—C_4 单个烷基组成。如果得到的气体是丙烷或丁烷，在某些加氢脱烷基化条件下，这些化合物可完全氢解为甲烷和乙烷。大量的乙烷还可以转化成甲烷，使该方法的尾气主要由氢气和甲烷组成。

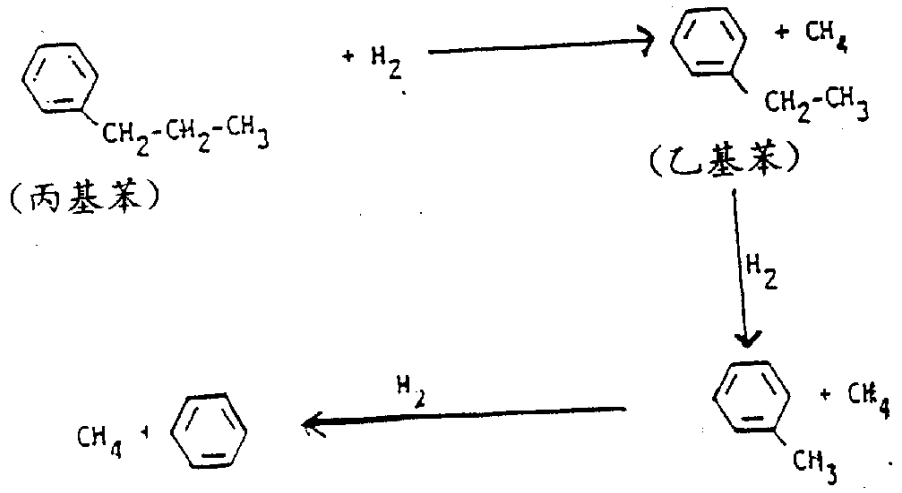
虽然并不想受下列原理的限制，但据认为，从烷基苯制备苯的反应机理如下所示：

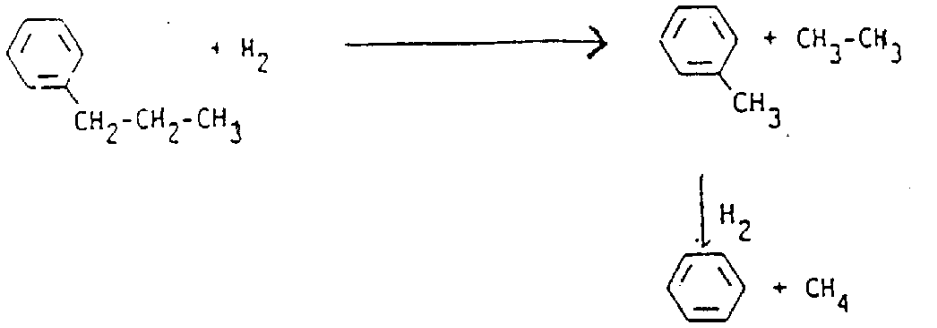
I. 反应 A：C_9 苯（多烷基）的脱烷基化

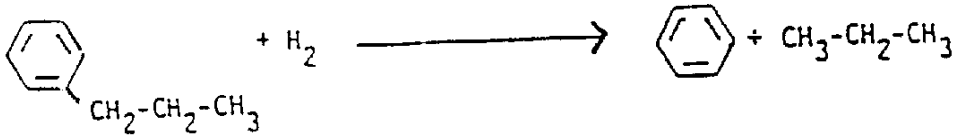


II. 反应 B：C_9 苯(单烷基)的脱烷基化

1.







所有这些反应的终产物主要是苯和烷基化合物。在热加氢脱烷基化条件下，由于丙烷和绝大部分乙烷在反应条件下随后裂解成甲烷，这些反应的产物主要是苯和甲烷。

理论上，1 摩尔完全脱烷基化的烷基苯生成 1 摩尔苯，从苯基脱除的烷基中的每个碳消耗 1 摩尔氢气。但是，脱烷基化反应不是 100% 选择性的，因此可能形成除苯以外的产物。这些其它产物通常由缩合和裂解反应形成。

甲烷通常是加氢脱烷化的主要付产物。脱烷基化脱除的每个甲基都形成甲烷。但是，芳环的加氢裂解也形成一些甲烷。由于芳环结

构很稳定，即使在热加氢脱烷化所用的高温下，也只有约1%的芳环被破坏，加氢裂解为甲烷。原料中含有非芳烃时，形成了额外的甲烷。在热脱烷基化条件下，链烃和环烷几乎全部转化成甲烷。

加氢裂解反应消耗了大量的氢气，并且产生了大量的热，这些热量必须以可控方式除去。如果加入了显著量的链烃，必须防止加氢脱烷基化时反应器内温度过高，例如使用高速循环气流作为热交换介质。

本文中的"可加氢脱烷基化烃"指在氢气存在下、在加氢脱烷基化条件下脱除烷基的烃。特别是指烷基取代的苯，如甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、混合的二甲苯、乙苯、丙苯、丁苯和其它C_7—C_{10}烷基苯。该方法特别适于将甲苯加氢脱烷基化成苯和甲烷。

本文中的"加氢脱烷基化条件"指足以将可加氢脱烷基在烃如烷基取代的苯转化成苯和相应付产物的条件。这些条件随所用的具体原料和方法而变化，但是它们是本领域熟知的，例如可参见美国专利*NO.* 2,929,775、3,160,671、3,284,526、3,291,841、3,607,960、3,700,745、3,835,183、3,966,833、4,058,452、4,189,613 、4, 191,632 、4,451,687、4,463,206 和 5,053,547。它们均作为参考文献并入本文中。

本发明方法特别适于在温度至少为约371 ℃、更优选至少为约482 ℃、进一步优选至少为约 593 ℃ 的"加氢脱烷基化条件"下应用。

本发明方法最优选为无催化剂的加热法。该方法的温度可高于约482 ℃。该方法可高于约 593 ℃ 并低于约 982 ℃ 。这些温度下，碳化、变脆和金属粉尘化特别严重，因此本发明的保护方法特别有用。这些方法公开于美国专利 *NO.* 2,929,775、3,160,671、3,284,

526、3,291,849、3,607,960 和 4,058 ,452 中，它们均作为参考文献并入本文。

本文所述的加氢脱烷基化方法的“低硫条件”意指进料中的硫含量低于约 100*ppm*、更优选约 50*ppm*、更优选低于约 10*ppm*、进一步优选低于约 5*ppm*、最优选“无硫”。“低硫条件”优选是指没有为防止碳化 、变脆和金属粉尘化而加硫。但是可以使用硫含量超过 100*ppm* 的原料。

本文中的加氢脱烷基化的“反应器系统”意指至少一个加氢脱烷基化反应器、其相应的管道、炉、炉管、热交换器等。通过选择操作时与烃接触的适宜反应器系统的材料，可以有效防止上述低硫加氢脱烷化的问题。因此，本文中的“易于碳化表面”至少指在操作时与烃接触、在反应条件和相应的反应器系统表面温度下发生碳化的反应器系统的表面。

防止碳化和金属粉尘化的一个方法是向暴露于反应的表面上涂布涂层，该涂层形成耐碳化、金属粉尘化和变脆的保护层。本文中的“耐碳化、金属粉尘化和变脆”意指使系统碳化变脆速率小于约 2.5*mm*/年、优选小于 1.5*mm*/年、更优选小于 1*mm*/年、最优选小于 0.1*mm*/年的材料。防止变脆达到上述程度将大大抑止反应器系统中的金属粉尘化和焦炭化，使之可操作更长的时间。

这些涂层可以是反应器系统金属表面上的铝或氧化铝薄膜、或者至少部分表面由铝化材料制成。事实上，特别易于碳化和金属粉尘化的金属表面可用上述方式处理。这些金属表面包括(但不限于)反应器壁、炉管、热交换器等。

当涂布铝或氧化铝薄膜时，优选该薄膜的膨胀率与涂布该薄膜

的金属表面（如低碳钢）的相近，从而经受得住热冲击和反复的温度循环。这样可防止薄膜的龟裂或损坏，避免将底层金属表面暴露于烃环境中、引起碳化。

此外，该薄膜的热导率应当与制备加氢脱烷基化反应器系统的常规材料的相近或比之更大。此外，基于铝或氧化铝薄膜的保护层在加氢脱烷基化环境中、或者在催化剂再生的氧化环境中不分解，它也不应使反应器系统中的烃分解。

向如低碳钢的金属表面上涂布铝或氧化铝薄膜的适宜方法包括熟知的沉积法。优选方法包括粉末和气相扩散法，如“铝化“*Alonizing*）”法，它已被 *Alon Processing ,Inc. ,Terrytown,Pennsylvania* 工业化。

“铝化”法实质上是一种高温扩散法，它在处理的金属表面、如工业用低碳钢上形成铝合金。在该方法中，金属（如低碳钢）被置于一甑中，并用铝混合物包围。然后将该甑气密密封并置于控制气氛的加热炉中。在升高的温度下，铝扩散进被处理的金属，形成合金。炉冷却后，从甑中取出处理后的金属并除去过量的粉末。然后按要求进行校正、修饰、校斜和其它二次处理。根据本发明，该方法可使处理后的（铝化的）金属在低硫加氢脱烷基化条件下耐碳化和金属粉尘化。

也可以向反应器系统的金属表面涂布铬或氧化铬薄膜，形成在低硫脱烷基化条件下耐碳化和金属粉尘化的保护层。与使用氧化铝和铝薄膜以及铝化的材料一样，金属表面涂布铬或氧化铬的保护层也没有被公开可用于防止在低硫脱烷基化条件下的碳化。

铬或氧化铬也可以涂布于易碳化和金属粉尘化的金属表面，如

反应器壁和炉管、热交换器等。但是，在低硫加氢脱烷基化条件下、可能碳化和金属粉尘化的任意表面都可以涂布铬或氧化铬薄膜。

当涂布铬或氧化铬薄膜时，优选铬或氧化铬保护层的热膨胀率与被涂布的金属的相近。此外，铬或氧化铬保护层应能经受得住热冲击和反复的温度循环。这可避免保护层的龟裂或损坏，防止将下层金属表面暴露于诱导碳化的环境。此外，该保护层的热导率应与制备加氢脱烷基化反应器系统的常规材料（特别是低碳钢）的相近或比之更大，以保证足够的热传递。保护层还应当在加氢脱烷基化环境中，或在催化剂再生的氧化环境中不分解，也不应诱导反应器系统中的烃分解。

向如低碳钢的表面涂布铬或氧化铬薄膜的适宜方法包括熟知的沉积法。优选方法包括粉末和气相扩散法，如“铬化（*chromizing*）”法，它被 *Alloy Surfaces, Inc., Wilmington, Delaware* 工业化。

“铬化”法实质上是向金属表面涂布铬的一种气相扩散法（类似于上述“铝化”法）。该方法包括使待涂布的金属与铬粉接触，随后进行加热扩散。事实上，这样形成铬与被处理金属的合金，形成在低硫脱烷基化条件下非常耐碳化和金属粉尘化的表面。

优选的保护层材料可以是铜、锡、砷、锑、铋、铬、锗、镓、铟、硒、碲、铅和黄铜，以及它们的金属互化化合物和合金（如 *Cu—Sn* 合金，*Cu—Sb* 合金，锡化物，锑化物，铋化物等）。含有上述金属的钢和富镍合金也可抑止碳化。在一优选实施方案中，上述金属材料在基底构成材料上以镀层、贴面、漆（例如氧化物漆）或其它涂层形式存在。由于常规基底构成材料如低碳钢仍可用于低于约 621 ℃ 的方法中，只将与烃接触的表面处理是特别有利的。特别优选上述金属中的锡，

因为它与表面反应形成在更高温度下具有优异耐碳化性能的保护层，并且耐剥落和碎裂。同样，锡保护层的厚度可以仅为 1/10μm，仍能防止碳化。

但是，由于保护层被暴露于加氢烷烷基化方法中较苛刻的条件下（如高温），所以保护层必须足够厚，基本上完全覆盖底层基底金属。即使很小的保护层缺陷、钻孔或其它瑕疵也可提供碳化位点，导致停工。

事实上，已发现金属被锡化物保护的部分与未保护部份的界面发生更严重的点蚀和碳化，更令人惊奇的是它比其它未保护的金属表面的情况更严重。这说明不完全保护的体系比完全未保护的体系更易于使金属碳化。

同时也必须避免使保护层材料过量或过厚。如果保护层过厚，将发生液体金属变脆。

保护层必须在整个操作过程中保持完整。因此，保护层必须在装载催化剂、开工以及操作过程中足以耐摩擦。这可通过适当地粘结保护层和钢质基底而达到。根据本发明，可用中间富碳粘结层将保护层粘结于钢质基底上。

如前所述，有效的保护层可衍生于各种金属，如锡、铜、砷、锑、铋、铬、黄铜、锗、镓、铟、硒、碲、铅和它们的互化物和合金，更优选锡、锗、锑、砷、硒、铬和碲。更优选其中的锡、锗和锑，最优选锡。镓、铅、铋、黄铜、铟和铜不太被优选，最不优选黄铜和铜。铅、铋和铟不与铁反应，它们可用于富镍材料上，如 *INCONEL* 600（75%*Ni*/16%铬/9%*Fe*）。

上述金属中的一种首先以镀层、贴面或涂层的形式被涂布于部

分加氢脱烷基化反应器系统上，其厚度应足够完全覆盖底层金属，但又不能厚到发生液体金属变脆的程度。然后将镀层，贴面或涂层处理，以足以形成保护层，该保护层被粘结于钢质基底上，从而具有必须的耐摩擦性能。优选镀层、贴面或涂层在1年内、优选2年内、更优选3年内耐摩擦、剥落或碎裂，使该反应器系统保持耐碳化性能，不需再次涂布。

可以涂布多层涂层。例如，首先涂布锡涂层并固化，然后用镀铜。虽然发现铜可有效防止碳化和金属粉尘化，但它通常与钢的粘结不好。铜易于剥落和碎裂。但是，如果首先用锡涂布钢材表面，那么铜将很好地粘结于该涂层时，给金属表面提供另外的保护。实质上，形成的锡化物层起到粘结剂的作用，它将铜镀层粘结于底层钢材上。

本发明保护层的形成决定于涂布上述金属后的处理温度和基底金属的性质。

以涂布锡为例，富镍体系可以是 *Ni3Sn*、*Ni3Sn2* 和 *Ni3Sn4*，富铁体系可以是 *Fe3Sn*、*Fe3Sn2* 和 *FeSn*。在置于约 **496 ~ 649 ℃** 的温度下时，不锈钢上可形成 *X3Sn2*。在无镍钢上发现被 *FeSn* 覆盖的 *Fe3Sn2*。在低于 **496 ℃** 可发现 *FeSn2* 但不是 *Fe3Sn2*。在不锈钢上发现 *FeSn* 覆盖 *FeSn2*，*FeSn2* 又覆盖 *Ni3Sn4*。在高温、如 **871 ℃** 下，不锈钢上可发现 *(Ni,Fe)3Sn* 和 *(Ni,Fe)3Sn2*，但是没有钢—锡合金，而在无镍钢上发现被 *Fe3Sn* 和 *Fe3Sn2* 相覆盖的铁—锡合金扩散层。

本发明一优选实施方案使用包括不锈钢区域的反应器系统，该区域上具有锡化物保护层，其厚度足以将不锈钢区域与烃隔离，该保护层用中间富碳、贫镍不锈钢粘结层粘结到钢材基底上。更具体地

说，该锡化物层是富镍层并包括碳化物包合物，而中间富碳、贫镍粘结层包括锡化物包合物。更优选的情况是，碳化物包合物连续地从中间富碳、贫镍粘结层延伸到锡化物相中、中间不间断，而锡化物包合物连续地从锡化物层延伸到中间富碳、贫镍粘结层中。中间富碳、贫镍粘结层与富镍锡化物层的介面是不规则的，但基本上不间断。上述相、层和包合物的状态与处理镀层、贴层或其它涂层时的还原条件和温度、以及暴露的时间长短有关。

如果组装反应器系统时采用钢材应力释放技术，在涂布耐碳化镀层、贴面或涂层以前应尽可能减少氧化铁的生成。这可在钢材应力释放过程中(如在 899 ℃)采用氮气环境而达到。

在某些情况下，以金属或可还原氧化物形式涂布上述元素不是特别优选的。即，为得到良好的涂层，需要该材料为熔融态。不幸的是，某些金属如锗和锑的熔点超过了具体装备或装置中可采用的温度，甚至根本不熔融。在这些情况下，最好使用这些元素的低熔点化合物。

例如，锑和锗的硫化物比其金属本身的熔点低，并可在富 H_2、甚至非还原气氛中在钢材上形成锑化物和锗化物涂层。这些硫化物可在比金属所需温度低得多的温度下以粉末或涂料的形式使用，反应形成锑化物和锗化物涂层。试验表明，使用 Sb_2S_3粉末在 554 ℃、在含有 7% C_3H_8 的 H_2气氛中固化 20 小时，可将锑化物涂层涂布于 300 系列不锈钢和 *INCOLOY* 800 上。试验还表明，在相同条件下，在 621 ℃ 用 GeS_2 粉末可将锗化物涂层涂布于 *INCOLOY* 800 上。

如果可行的话，优选将耐腐蚀材料以漆状配方"(以下称作"漆")涂布于新的或现存的反应器系统上。这种漆可以喷涂、刷涂、铸涂等

方式涂布在反应器系统表面，如低碳钢或不锈钢，并且其粘度应足以形成可控制厚度的连续涂层。

铬漆可特别用于本发明中。优选含有卤化铬、特别是氯化铬（$CrCl_2$ 和 $CrCl_3$）的漆。基于卤化铬的漆可以自粘结并且形成粘结牢固 的涂层。铬涂层的一个优点是，它们不会导致液体金属变脆。与锡漆相比，优选在更高温度下将铬漆还原，以形成含铬金属涂层。可用的还原温度为高于 649 ℃ 、优选为约 760 ℃ 或更高。

可使用的漆的一个示例是含有可溶 $CrCl_2$ 盐的漆，它可掺有或不掺溶剂和其它添加剂。其它具体配方包括细粉 $CrCl_3$ 在 90*wt*. 齿轮油中形成的粘稠液体、在矿脂载体中的细粉 $CrCl_3$。这种漆使得可以简单低廉方法将铬涂布钢上，它与钢材基底很好接触，使固化将铬牢固粘附于钢材上。作为示例，该漆可在 H_2 或另外适宜气体中、在约 1500°*F* 还原 1 小时。

最优选这种漆是可分解的、反应性的和含锡漆，它在还原气氛（例如含氢气和非 强制性的烃如一氧化碳的气氛等）中加热时还原成活性锡并形成金属锡化物（如铁锡化物和镍/铁锡化物）。

优选上述漆含有至少 4 种组分（或它们的功能价物）：(*i*)可用氢气分解的锡化合物，(*ii*)溶剂体系，(*iii*) 细粉锡金属和(*iv*)作为可还原膨胀/分散/粘结剂的锡氧化物。该漆应含有很精细的固体以防止沉降，并且应不含非活性材料，非活性材料将妨碍活性锡与反应器系统表面的反应。

辛酸锡或新癸酸锡特别可用作可用氢气分解的锡化合物。该化合物本身是可商购的，在钢材表面上将部分干燥成几乎为口香糖状的一层，该层不会龟 裂和/或裂开。用于本文中的所有涂料组合物

优选都具有上述性能，因为在用氢气处理前被涂布的材料可能要贮存数月。如果在组装前先将各零件涂布，它们还必须耐在组装过程中的修整。如上所述，辛酸锡是可商购的，价格合理，并且在氢气中、在316℃的低温下就会分解成活性锡层，从而形成铁锡化物。

由于辛酸锡不够粘稠，所以不能单独用于漆中。即使从其中蒸出溶剂后，残留的流体也会在涂布的表面上成滴并流动。实践中，如果它用于涂布水平管道，它将在管道的凹处蓄积。

组分(*ii*)、即锡氧化物膨胀/分散/粘结剂是一种多孔含锡化合物，它可以吸收有机金属锡化合物，并且在还原气氛中也还原成活性锡。此外，锡氧化物可以通过一胶体磨加工成非常精细的粉末，以防止快速沉降。加入锡氧化物使漆具有可接触的干燥度，并且不流动。

与通常的漆增稠剂不同，必须选择组分(*ii*)使其还原时变成涂层的活性部分。它不象形成硅石时是惰性的，典型的漆增稠剂在后处理后将形成非活性表面涂层。

加入精细的锡金属，即组分(*iii*)是为了保证即使在非还原气氛中，也有足够的金属锡与待涂布的表面在尽可能低的温度下反应，锡的粒度优选为1—5μm，以便用锡金属完全覆盖待涂布的表面。在漆的干燥过程中和管道焊接时为非还原性条件。金属锡的存在确保即使部分涂层未完全还原时，锡金属将发生反应并形成希望的锡化物层。

溶剂应是无毒的，并且应足以使漆为可喷涂的和可扩展的(如需要)。它还应能快速蒸发并是可用氢气分解的锡化合物的溶剂。最优选异丙醇，如需要，也可使用己烷和戊烷。但是，丙酮会使有机锡化合物沉淀。

在一实施方案中，可使用含有 20% *Tin*、*Ten*—*Cem*（含有 20% 锡，辛酸亚锡在辛酸中或新癸酸亚锡在新癸酸中）、氧化锡、锡金属粉和异丙醇的锡漆。

本发明方法中也可使用含铁活性漆。这种含铁活性漆优选含有各种锡化合物，其中加入了铁，其量至多达 *Sn* 的 1/3 重量。

铁例如可以 Fe_2O_3 的形式加入。向含锡漆中加入铁应具有优点，特别是：(*i*)它应便于漆的反应，以形成用作粘合剂的铁锡化物；(*ii*)它应稀释锡化物层中镍的浓度，从而更好地防止焦炭化，和(*iii*)它应即使在底层表面反应不良的情况下也使铁锡化物抗焦炭化。

除了涂布厚度以外，漆的粘度和其它性能也非常重要。粘度应使漆易于涂布并且不会由于重力流挂或蓄积。漆涂布到反应器表面后还应当 时可干燥的。涂布后漆的厚度应为 **0.0127~0.381mm**、优选 **0.0254 ~ 0.254mm**、更优选 **0.0508 ~0.2032mm**。

金属涂层、特别是漆优选在用氢气还原的条件下制备。固化在无烃存在下进行。以上述厚度涂布漆时，初步还原条件将导致锡迁移到未涂漆的微小区域(如焊缝)。这样将完全覆盖基底金属。这种固化例如 形 成含有金属互化物的牢固保护层，其厚度优选为 0.5—10 密耳、更优选 1—4 密耳。在使用锡时，形成锡化物层如铁和镍的锡化物。显微镜分析可很容易地测定该层的厚度。为便于测量漆和涂层厚度，可制备与涂漆的反应器表面相应的样品。它们可在与反应器系统相同的处理条件下处理。样品可用于测定漆和涂层厚度。

对于含锡漆，优选先在低于常规加氢脱烷基化操作温度下固化漆。固化温度为 **260 ~ 593 ℃**、优选 **482 ~ 538 ℃**(特别是对于含氧化物漆)时形成的耐碳化涂层只有极少的铬掺入锡化物涂层中(这是

不希望的)。

适宜的固化漆的方法的示例为，将含有涂漆的部分的体系用N_2加压，随后加入H_2至浓度大于或等于50% H_2。反应器进口温度以10 ~ 38 ℃/小时的速度升至427 ℃，然后以10 ℃/小时的速度升至510 ~ 524 ℃，并在此温度范围内保持约48小时。也可以在纯H_2中，在538 ~ 649 ℃°F下固化2—24小时。

如前所述，锡化物保护层的固化温度将影响保护层相态的特征。因此，在固化保护层时应小心操作。例如，在将锡镀于INCOLOY 800基底(富镍钢)上涂布锡化物保护层的情况下，在低温下固化、如在343 ℃固化3星期形成分离的铁和镍锡化物相，在外部形成不可接受的活性镍相。但是，在较高温度下固化时，例如在343 ℃ 固化1星期、随后在538 ℃ 固化2星期，形成可接受的锡化物相，该锡化物重组成在每一相中具有相当的镍和铁丰度。在更高温度下固化时，例如在343 ℃ 固化1星期、随后在538 ℃ 固化1星期以及在649 ℃ 固化1星期，锡化物层重组并形成富碳化物底层，形成活性富镍锡化物、特别是在保护层上表面。在这方面，在高温下固化时，包合铁(如在漆配方中)可有效地抵消温度的影响。

含于镀层、贴面或其它涂层中的金属或金属化合物优选在足以形成熔融金属和/或化合物的条件下固化。因此，锗和锑漆优选在538 ~ 760 ℃ 固化。

做了如下试验，在漆还原前，将未涂漆的钢质样品置于已按上述方式用锡漆处理过的反应器中。在还原后，未涂漆的样品没有均匀的锡化物保护涂层。因此，上述含锡漆、或者其它耐碳化镀层、贴面或涂层还可根据本发明的润色。例如，通过喷射在含有H_2和可能的

烃的还原性气流中的金属、金属氧化物或其它金属活性化合物的细粉，可形成基于锡、锑、锗等的润色保护涂层。由于这些金属的迁移特性，它们能使活性液态金属细雾与暴露的钢材表面反应。采用润色技术时，应除去催化剂床或保护起来。上述技术还可用于形成初步保护涂层。

防止钢材焦炭化和碳化的锡保护层还可在升高的温度下使用锡卤化物来涂布、再涂布和/或润色，优选是润色涂布后的钢材。锡金属例如 *HCl* 反应，形成挥发性锡氯化物，它在钢材上分散并反应，形成铁/镍锡化物保护层。锡挥发物可通过改变温度和卤化物组成来控制。

本发明方法还可用于翻新已经碳化的系统。例如，使用适宜的沉积法如化学气相沉积法、或者（如可能的话）涂布本文所述的一种或多种材料的漆，可在碳化的表面上形成一种上述保护层。

在翻新先前已碳化的系统时，保护层应当与基底金属的膨胀率相近，并应当经受得住热冲击和反复的温度循环，使该保护层不会龟裂或碎裂而将基底金属暴露于环境中。此外，该保护层的热导率应与常用金属的相近或比之更高，以保证有效的热传递。该保护层在环境中不分解，在催化剂再生（燃去焦炭）的氧化环境中也不分解，也不能引起烃的分解。

在用保护层翻新前，应从基底金属表面除去焦炭，因为它会妨碍保护层与基底金属间的反应。可使用几种清洗方法，包括：(*i*)氧化金属表面，(*ii*)氧化金属表面并用化学方法清洗，(*iii*)氧化金属表面并用化学方法清洗，随后钝化，和(*iv*)氧化金属表面并用物理方法清洗。方法(*i*)可用于除去残余焦炭，如果氧化层足够薄，使能够适当

地形成保护层，该方法也可使用。因此，其它方法是更优选的，因为它们可有效地除去氧化剂，防止对形成保护层的影响。当然，在具体的工厂中和对于具体的系统，也可使用上述方法的组合。具体设备或系统的几个特征因素，如反应器几何形状将决定清洗方法的选择。

另一涂布防碳化材料保护层的方法是化学气相沉积法（"*CVD*"）。*CVD*技术可用于新的或现有的设备中。*CVD*特别适用于难于或不能采用其它方法的现有设备中。

一种优选的*CVD*技术包括在氢气或氢气/惰气混合物中气化含有一种或多种本文所述保护层材料的有机金属化合物。这些有机金属化合物的示例包括环烷酸铜、四甲基锡、四丁基锡、三苯基砷、三丁基锑、新癸酸铋和辛酸铬。应加热该饱和气，使有机金属化合物分解到基底材料上。该方法特别适于在控温炉中进行。分解反应的最佳条件决定于所用的具体有机金属化合物。

另一在反应器系统中防止碳化、焦炭化和金属粉尘化的方法是，向反应器系统中的富铬钢涂布金属涂层或贴面。这些金属涂层或贴面可由锡、锑、锗、铋或砷组成。特别优选锡。这些涂层或贴面可用电镀法、气相沉积法、和将富铬钢浸泡于熔融金属浴中涂布。

据信，在碳化、焦炭化和金属粉尘化特别严重的加氢脱烷基化系统中，带有一层锡的富铬、含镍钢质涂层是一双层保护层。这是因为富铬、贫镍内层耐碳化、焦炭化和金属粉尘化，并且外层也耐碳化、焦炭化和金属粉尘化。当涂锡富铬钢暴露于典型加氢脱烷基化的表面温度（如至多为约760℃）时，它与钢反应，形成富镍的铁镍锡化物。这样，镍从钢的表面渗出，剩下一层富铬层。在某些情况下，希望从不锈钢上除去铁镍锡化物层，露出富铬层，或者加入铁以制备

铁锡化物。

例如，当向304号不锈钢上涂布锡贴面并在约649℃下加热时，与430号不锈钢相当，发现在含有约17%铬、基本无镍的锡化物层下形成富铬、富碳化物层。

向富铬钢上涂布锡金属涂层或贴面时，希望改变该金属涂层或贴面的厚度，以达到希望的耐碳化、焦炭化和金属粉尘化性能。这例如可通过调节富铬层在熔融锡浴中的浸泡时间达到。这也将影响形成的富铬钢层的厚度。还希望改变操作温度、或者改变被涂布的富铬钢的组成，以控制在形成的富铬层中的铬浓度。

此外还发现，用后处理可进一步防止锡涂布的钢的碳化、金属粉尘化和焦炭化，后处理包括涂布一氧化物薄涂层，优选为铬氧化物，如Cr_2O_3。该涂层薄至几个μm。涂布这种铬氧化物将在低硫条件下保护铝以及锡涂布的钢，如铝化的钢。

铬氧化物层的涂布可采用各种方法，包括：涂布铬酸盐或重铬酸盐，随后还原，用有机铬化合物气相处理；或者涂布铬金属镀层，随后将镀铬钢氧化。

通过用锡涂层后处理铝涂布的钢，“铝化”钢可进一步提高在加氢脱烷基化条件下的耐碳化性能。由于铝涂层和锡涂层耐碳化性的累积效应，使钢更耐碳化。这种后处理的另一优点是可修补铝、如铝化涂层中的任意缺陷和裂纹。同时，这种后处理也降低了成本，因为用锡涂层后处理时，钢表面上的铝涂层可以薄一些。此外，这种后处理可保护由于铝化钢弯曲而露出的底层钢，铝化钢变曲会导致铝层有裂纹，使钢暴露于高温条件下发生碳化。同时，这种后处理还可防止在处理后的钢表面形成焦炭，并且防止在铝化钢上的裂纹底部形

成焦炭，如不涂布锡，则没有这些效果。

虽然不想用下述理论限制，但据认为，可根据它们对碳化气氛的反应来选择各种材料。例如，铁、钴和镍形成较不稳定的碳化物，随后碳化、焦炭化和粉尘化。如铬、铌、钒、钨、钼、钽和锆的元素将形成稳定碳化物，它们更耐碳化、焦炭化和粉尘化。如锡、锑、锗和铋的元素不形成碳化物或焦炭。并且，这些化合物可与许多金属如铁、镍和铜在加氢脱烷基化条件下形成稳定化合物。锡化物、锑化物和铋化物以及铅、汞、砷、锗、铟、碲、硒、铊、硫和氧的化合物也是耐碳化的。可用的材料包括如银、铜、金、铂和难熔氧化物(如硅石和氧化铝)。这些材料是耐碳化的，并且不形成碳化物，也不会在加氢脱烷基化碳化条件下与其它金属反应。

如上所述，形成耐碳化和金属粉尘化的保护层，以及可用于在反应器系统金属形成保护层的适宜材料的选择是防止碳化和金属粉尘化的一种方法。但是，很多金属都会发生碳化和粉尘化，并且这些金属可能比构成反应器系统的常规材料(如低碳钼)更昂贵或稀有。因此，希望在本发明反应器系统中至少在反应器系统中的部分金属表面使用陶瓷材料，它在常规条件下不形成碳化物，因而不易碳化。

在选择用于本发明方法中的陶瓷材料时，优选陶瓷材料的热导率约与用于制造加氢脱烷基化反应器系统的常规材料的相近或更高。此外，陶瓷材料在加氢脱烷基化反应器系统中的温度下应有足够的结构强度。此外，陶瓷材料应能经受得住在反应器系统操作过程中的热冲击和反复温度循环。同时，陶瓷材料在烃环境中或氧化环境中应不易分解。选择的陶瓷材料还应不会促进反应器系统中的烃的分解。

适宜陶瓷材料包括（但不限于）碳化硅、氧化硅、氮化硅和氮化铝。优选其中的碳化硅和氮化硅，因为它们即使在低硫加氢脱烷基化条件下也能完全保护反应器系统。

反应器系统中的至少部分金属表面还可以涂布硅或硅石膜。特别是，可涂布的金属表面包括（但不限于）反应器壁。但是，反应器系统中会发生碳化和金属粉尘化的任意金属表面涂布硅或硅石薄膜都有好处。

涂布硅或硅石薄膜可采用常规方法。电镀、或者化学气相沉积蒸汽载气中的烷基硅烷可用来涂布硅石或硅。优选硅或硅石膜的热膨胀率与金属表面的相近。此外，硅或硅石膜应能经受得住在加氢脱烷基化过程中的热冲击和反复温度循环，以避免硅或硅石膜裂纹或碎裂，从而避免将底层金属表面暴露于烃环境诱导的碳化条件下。同时，硅或硅石膜的热导率还应与用于制备反应器系统的常规材料的相近或更高，以保证足够的热传导。硅或硅石膜在加氢脱烷基化环境中或在氧化环境中应不分解，也不引起烃本身的分解。

由于本发明反应器系统的不同区域温度不同，可在不同区域选择使用不同的材料，耐碳化性能较高的材料的保护层用于反应器系统中操作温度最高的区域。

对于材料的选择，与未氧化的相比，氧化的 *VIII* 族金属表面如铁、镍和钴更易于焦炭化和碳化。例如，发现 347 不锈钢的空气氧化样品比未氧化样品更易于碳化。据认为，这是因为氧化后的钢的重新还原生成非常细小的铁和/或镍金属微粒。这些金属特别易于碳化和焦炭化。

由于本发明技术可用于控制高温下碳化、催化焦炭化和金属粉

尘化，它们还可用于其它化工和石化领域中。这些领域包括已经发现发生碳化现象的高温化学和石化工艺过程，以及目前尚没发现严重碳化的低温方法。

例如，本发明方法可用于发生碳化、催化焦炭化和金属粉尘化的炉管中，如炼焦炉中的炉管。此外，该方法还可用于在约 760 ~ 927 ℃ 操作的裂化炉中控制碳化、催化焦炭化和金属粉尘化。例如，在此温度下操作的裂化炉中钢的破坏可以通过涂布各种基于金属的保护层来防止。金属保护层可用熔化、电镀和漆刷法来涂布。特别优选漆刷。

在上述裂化条件下，涂于含铁钢上的锑涂层可防止它们碳化、焦炭化和金属粉尘化。事实上，涂于含铁钢上的锑漆可在 871 ℃ 下可防止它们碳化、焦炭化和金属粉尘化。

涂于富镍钢 合金(如 *INCONEL* 600)上的 铋涂层可防止它们在裂化条件下碳化、催化焦炭化和金属粉尘化。证明温度高达 871 ℃ 仍然有效。

铋涂层也可涂到含铁钢并防止它们在裂解条件下碳化、金属粉尘化和催化焦碳化。包括铋、锑和/或锡的组合物的金属涂层也可使用。

上述铬漆也可涂布于钢管中并在乙烷裂解炉中就地还原，实际上，铬漆在如碳化、氧化和氯化环境的数种环境中提供耐火表面。

镀铬钢同样也可用于其它环境中，因为已发现它们也在高温(如 427 ~ 1093 ℃) 环境中表现出耐碳化和催化焦炭化性能。即，在 1093 ℃ 裂化环境下，在用含约 100*ppm* 硫的 CS_2 饱和的水吹泡的含 7% C_3H_8 的 H_2 中碳化 1 小时，镀铬 304 不锈钢样品不发生焦炭化

或碳化，而未处理的 *INCOLOY* 800 样品以及锡化的和锑化的镀镍 *INCOLOY* 800 样品发生了焦炭化。在完全无硫的条件下，镀铬样品也发生焦炭化，但其程度远远低于未处理样品的。

在上述试验中，铬作为镀层和经过加热处理焊接或粘结于钢上。发现铬镀层与基底钢发生了反应，形成由 *CrFe* 和铬碳化物组成的粘结物，外部形成 Cr_2O_3 涂层。镀铬钢表面可以被锑化或锗化，以进一步提高耐碳化性能。

本发明方法还可用于 采用较低温度的常规和低硫重整方法中。最近已发现，在无足够的硫存在下操作常规重整方法时，会发生碳化、金属粉尘化和催化焦炭化的问题。在低硫系统中，将出现这些问题。

在超“低硫”重整系统中，进料通常含有低于 100*ppb*、更优选低于 50*ppb*、更优选低于 25*ppb*、例如低于 5*ppb* (“超、超低硫”)的硫，其量不足以防止碳化。在常规催化重整方法中(即非低硫)，硫的用量要高得多。关于这一点，世界范围的平均值为约 500*ppb* 硫，更高的用量也是常见的。在开工条件下，传统进料中可能达到 1,000—5,000*ppb* 的硫含量。

例如与乙烷裂化法相比，虽然常规和低硫重整系统都采用较低的温度，但在炭粒中发生放热脱甲烷反应时，仍会导致催化剂床温度过高，形成局部过热区域。这样，甚至在有大量硫存在的常规重整反应器系统中，由于局部过热区域存在，也会发生碳化现象。

例如，已发现重新器的中心管网会局部损坏和穿孔，最终导致催化剂迁移。在常规重整方法中，在炭粒形成和燃烧过程中其内的温度足以高至使硫难于抑止催化焦炭化、碳化和金属粉尘化。因此，金

属管网碳化，在再生时更易于由于颗粒间氧化而损耗（一种腐蚀）。网眼变大并成孔。

如果处理常规重整中的管网，基于铬的保护层比基于锡的更优选，因为它经受得住在空气中的催化剂再生以及可用氯化物重新扩散。在这种条件下，铬比锡更适宜。关于这一点试验表明，铬镀层更可防止在再生时金属迁移（损耗），并且铬镀层在装置催化剂时更难于摩擦掉。

因此，本发明方法可用于希望进料中或单独加入的硫和/或水用量低于常规用量的任意烃转化方法中。关于这一点，如果本发明方法用于其它化学和石化方法中，对于具体方法，"低硫"是指硫量低于操作过程中常规进料或反应器系统中的硫量（例如，已采取措施降低进量或反应器系统中的硫量，或者在操作中不加硫或加极少的硫）。本发明方法可降低这些方法的操作成本，这些成本由于硫和/或水的存在而增加了。同时也可大大提高催化剂性能，因为硫可以一定程度地使绝大多数催化剂失活或中毒。同时，本发明的方法在存在碳化、焦炭化和/或金属粉尘化问题的方法中也是有用的，因而必须采用新技术来有效克服这些问题。

可应用本发明方法的示例包括（但不限于）：烃非氧化和氧化脱氢成烯烃和二烯，乙基苯脱氢成苯乙烯，轻质烃（即 C_2—C_5、优选 C_3—C_4烃）转化成芳烃，甲苯转烷基化成苯和二甲苯，烷基芳烃脱烷基化成芳烃，芳烃烷基化成烷基芳烃，用 H_2和 CO 生产燃料和化学品（例如 *Fischer—Tropsh* 方法），烃气化重整成 H_2 和 CO，从苯胺生产二苯胺，用甲醇将甲苯烷基化成二甲苯，异丙醇脱氢式丙酮。关于上述方法的技术细节可参见 *Kirk—Othmer, Encyclopedia of*

Chemical Technology，第三版(1978)，其内容并入本文中。

应用本发明方法的优选方法包括轻质烃转化成芳烃、用 H_2 和 CO 生产燃料和化学品以及将烃气相重整为 H_2 和 CO。

再次提及加氢脱烷基化方法，还可用其它方法解决碳化、变脆和金属粉尘化的问题。它们可与选择反应器系统的材料组合。优选的其它方法是在加氢脱烷基化过程中加入非硫、抗碳化和抗焦炭化试剂。这些试剂可在操作过程中连续加入，并与反应器系统中与烃接触的表面作用，或者作为预处理涂布反应器系统，预处理涂布可以是完全涂布、或者作为其它处理的补充。

虽然不想被以下理论限制，但可以认为这些试剂通过分解和作用表面与反应器系统的表面反应，形成铁和/或镍金属互化物，如锡化物、锑化物、锗化物、铋化物、铅化物、砷化物等。这些金属互化物是耐碳化、焦炭化和粉尘化的，可保护底层金属。

金属互化物还比在使用 H_2S 钝化金属的系统中形成的金属硫化物更稳定。它们与金属硫化物不同，不会被氢气还原。因此，它们比金属硫化物更不易于离开该系统。因此，可以最大限度地减少与进料一起加入碳化抑止剂。

优选的非硫抗碳化和抗焦炭化试剂包括有机金属化合物，如有机锡化合物、有机锑化合物、有机锗化合物，有机铋化合物、有机砷化合物和有机铅化合物。适宜有机铅化合物包括四乙基铅和四甲基铅。特别优选有机锡化合物，如四乙基锡和三甲基氢化锡。

其它具体的有机金属化合物包括新癸酸铋、辛酸铬、环烷酸铜、羧酸锰、新癸酸钯、新癸酸银、四丁基锗、四丁基锑、三苯基锑、三苯基砷和辛酸钴。

如何及在何处向反应器系统中加入这些试剂无关紧要，主要决定于具体方法的设计指数。例如，它们可以与进料一起连续或非连续加入。

在现存或新的反应器表面上涂布这些试剂的优选方法是在氢气中，在约482 ℃温度下分解有机金属化合物。对于有机锡化合物，例如这可以在反应器表面上形成活性金属锡。在这些温度下，锡将进一步与表面金属反应、将其钝化。

最佳涂布温度决定于具体的有机金属化合物，或者形成合金的化合物混合物。一般情况下，可在高氢气流速下向反应器中压入过量有机金属涂料，以便将涂料以薄雾形式传输至整个系统中。然后降低流速，使涂料金属雾涂布并与反应器表面反应。另外，化合物可以蒸汽形式加入，它在还原气氛中分解并与反应器热壁反应。

如上所述，加氢脱烷基化反应器系统易于碳化、金属粉尘化和焦炭化，这可通过在该反应器系统最易于碳化的区域涂布含有可分解的有机锡化合物的可分解涂料来解决。

但是，这种处理并不总是有效的。反应器系统中可能有“过热点”，这里的有机金属化合物会分解并沉积。因此，本发明的另一方面是在不能严格控制温度并具有过热区域的加氢脱烷基化反应器系统中防止发生上述沉积的方法。

该方法包括用热氢气流将整个反应器系统预热至399 ~ 621 ℃、优选482 ~ 593 ℃、最优选约566 ℃。预热后，向预热的反应器系统中加入温度为204 ~ 427 ℃、优选260 ~ 371 ℃、最优选288 ℃的较冷气流，它含有蒸汽化的有机锡化合物和氢气。该气体混合物从上游加入，可以形成分解“波”，它穿过整个的反应器系统。

本质上，该方法的原理是，热氢气流形成了均匀的热表面，当较冷有机金属气体以波的形式穿过整个反应器系统时，表面将使之分解。含有有机金属锡化合物的较冷气体将在热表面上分解，并涂布该表面。有机锡蒸汽将继续以波的多方式移动，处理反应器系统下流的较热表面。这样，整个反应器系统可形成均匀的有机金属锡化合物的涂层。还希望重复数次这样的热—冷温度循环，以确保整个反应器系统已被有机金属锡化合物均匀涂布。

为更好地说明本发明，给出说明本发明的某些方面的实施例。但不应当理解为，本发明范围被其中所述的细节限制。

对比实施例 1

用皂和水冲洗置于加氢脱烷基化反应的反应器表面，并用有机溶液干燥，准备由长度为**222.25mm 的 6.35mm** *OD* 316 不锈钢无缝管组成的热加氢脱烷基化反应器。将反应器预热并保持在 **677** ℃。向反应器中以 25*μl*/分钟加入甲苯、以 20*cc*/分钟加入氢气。反应压力保持在约 100*psig*。操作 65.6 小时后，反应器完全被由于碳化形成的焦炭堵塞。

对比实施例 2

如对比实施例 1，准备热加氢脱烷基化反应器。将反应器预热并保持在 **760** ℃。向反应器中以 25*μl*/分钟加入甲苯、以 20*cc*/分钟加入氢气反应器压力保持为约**689KPa(表)**.操作 5.7 小时后，反应器完全被由于碳化表形成的焦炭堵塞。图 1 是部分剖开的反应器的图，表示出焦炭堵塞。

实施例 1

用皂和水洗涤置于加氢脱烷基化反应的反应器表面，并用有机溶剂干燥，准备由长度为222.25mm 的 6.35mm *OD* 316 不锈钢无缝管组成的热加氢脱烷基化反应器。然后从反应器的一端倒入锡漆，排出过量部分，从反应器的另一端倒入锡漆，排出过量部分，进行涂布，然后在约 566 ℃ 将锡漆还原约 40 小时。用于涂布反应器的锡漆由 7 重量份 *Tin Ten cem* (*Mooney Chemical* ,*CO.*)、6 重量份异丙醇、14 重量份锡粉(1—5*μm*)和 14 重量份氧化锡(325 目)和 5% 重量 Fe_2O_3混合而成。向反应器中加入 24*μl*/分钟的甲苯和 20*cc*/分钟的氢气，在 760 ℃ 操作约 596 小时。没有发生堵塞，但由于排放系统的操作问题导致停工。

实施例 2

如实施例 1 所述，准备热加氢脱烷基化反应器，只是漆中没有用 Fe_2O_3。向保持在677 ℃和 689KPa(表) 的反应器中，加入 25*μl*/分钟的甲苯和 20*cc*/分钟的氢气，操作约 88 小时。然后将温度升至 760 ℃。反应继续进行约 303 小时。反应器没有发生堵塞。

实施例 3

如实施例 1 所述，准备热加氢脱烷基化反应器。将该反应器预热并保持在 760 ℃。加入 25*μl*/分钟的甲苯和 10*cc*/分钟的氢气。反应器压力保持为约689KPa(表)反应在将进料换成正己烷前可进行至少 597 小时。在约 600 小时的操作过程中，反应器没有发生堵塞。图 2 是剖开的反应器的图，表明没有发生堵塞。

实施例 4

如实施例 2 所述，准备热加氢脱烷基化反应器。将反应器预热并保持在 760 ℃ 。向反应器在加入 25μl/分钟的含有 50ppm CS_2 的甲苯以及 10cc/分钟的氢气。操作约 44 小时后，将甲苯进料中 CS_2 的量降至 5ppm 。操作约 719 小时后，甲苯进料中 CS_2 的量降至 0.5ppm 。操作约 1019 小时，反应器没有发生堵塞，但操作约 1219 小时后，由于排放系统的操作问题导致堵塞。

实施例 5

如实施例 2 所述，准备热加氢脱烷基化反应器。将反应器预热并保持在约 760 ℃ 。向反应器中加入 25μl/分钟的含有 50ppm CS_2 的甲苯以及 10cc/分钟的氢气。反应器压力保持为约689KPa(表).操作约 695 小时后停工，没有发生堵塞。

虽然上面说明了本发明的优选实施方案，但本领域熟练技术人员可以意识到各种变化和改进。因此，上述优选实施方案的许多变化和改进对本领域熟练技术人员将是显而易见的，如在随后的权利要求书中所定义，它们均在本发明范围内。

说　明　书　附　图

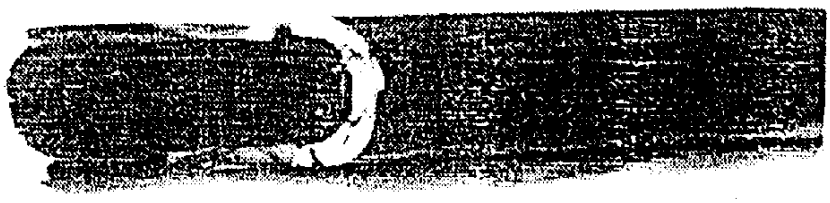


图 1



图 2