

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00810311.9

B01J 8/24

C07C253/24

B01J 8/18

B01J 19/00

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195580C

[22] 申请日 2000.5.31 [21] 申请号 00810311.9

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 13 [33] US [31] 09/352,465

[86] 国际申请 PCT/US2000/014981 2000.5.31

[87] 国际公布 WO2001/003823 英 2001.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.14

[71] 专利权人 标准石油公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 路易斯·罗科·特罗特

罗伯特·安杰洛·古斯塔菲洛

罗伯特·保罗·赫普芬

克雷格·蒂莫西·米勒

斯蒂-阿克塞尔·卡尔松

本杰明·韦恩·克洛斯

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

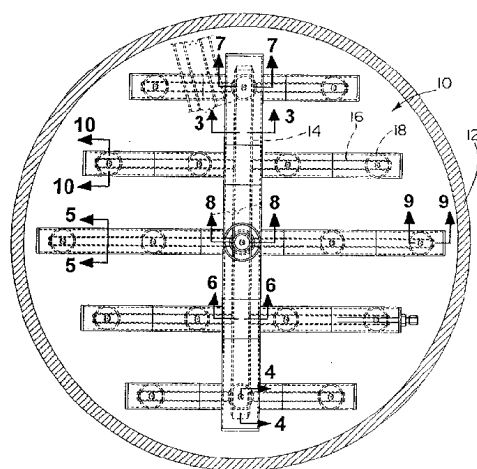
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于氧气注入流化床反应器的分布器

[57] 摘要

本发明提供了一种分布器(10)，其包括输送氧气进料的管道，与将氧气进料从管道输到分布器外部输送通道相连接的喷头(18)，其中喷头(18)包括喷嘴(52)和护管，以及包裹管道(14)和基本上包裹护管(54)全部长度的绝热层。本发明还提供了一种由丙烷氨氧化制备丙烯腈的方法，包括将丙烷和氨引入到流化床反应器(12)中，及通过至少一个绝缘的有套管的喷头将氧气进料引入到流化床，以使其在流化床催化剂存在的情况下，至少与丙烷和氨进料的其中之一反应。



ISSN 1008-4274

1. 一种将氧气进料注入流化床反应器的分布器，
包括：
5 输送氧气进料的管道，
喷头，该喷头与管道相连接，以将氧气进料从管道输送至分布器
外部，该喷头包括喷嘴和护管，以及
绝热层，其包裹管道，还基本上包裹护管的全部长度；
包括围绕管道的管道套管和，
10 环绕护管的护管套管，以及
其特征在于，在管道和管道套管之间及护管与护管套管之间填充
有绝热层，
所述的护管套管在颊板上截止，该颊板至少部分封闭护管与护管
套管之间的环形腔外端部。
- 15 2. 如权利要求 1 所述的分布器，其特征在于，所述护管的横截
面大于该喷嘴的横截面。
3. 如权利要求 1 所述的分布器，其特征在于，颊板有一与护管
20 沿径向向外分隔的中心环形边缘，通过该边缘，护管与颊板能够差异
膨胀，同时颊板可发挥其保持内部绝热层的作用。
4. 流化床反应器包括反应容器，该容器包括流化床，及在反应
容器内延伸的权利要求 3 中的分布器。
- 25 5. 一种将氧气进料注入流化床反应器的分布器
包括：
总管，该总管将氧气进料与在反应器温度下工作的流化床反应器
内部区域连通；
30 至少一个从所述总管延伸并与其以流体方式连通的侧管；

至少一个从所述总管或者所述的侧管延伸并与所述总管或侧管以流体方式相连通的喷头，且该喷头与流化床反应器相连通；

5 总管、侧管以及喷头的作用是将氧气进料注入到反应器，而且在外表面至少部分绝热，以阻止从反应器内部到总管、侧管和喷头各自内部的热传导，以保持在流化床温度高于约 400°C 时，氧气进料的温度低于总管、侧管和喷头材质的燃烧温度；并且

其特征在于，所述护管的横截面要大于喷嘴的横截面；绝热层，其包裹管道，还基本上包裹护管的全部长度；环绕护管的护管套管，而且其中在护管与护管套管之间填充有绝热层；并且所述的护管套管在颊板上截止，该颊板至少部分封闭护管与护管套管之间的环形腔外端部。

10

6. 如权利要求 5 所述的分布器，其特征在于，总管、侧管和喷头至少在其外表面部分绝热，以保持氧气进料温度低于约 150°C。

15

7. 如权利要求 5 所述的分布器，其特征在于，绝热层包括一种陶瓷纸材料。

8. 如权利要求 5 所述的分布器，其特征在于，套管大约提供了绝热层的外表面，以提供一种绝热层的保护性表面。

20

9. 如权利要求 5 所述的分布器，其特征在于，至少总管、侧管或喷头的其中之一由一种氧气阻燃性的材料制造。

10. 如权利要求 9 所述的分布器，其特征在于，至少总管、侧管或喷头的其中之一由 Monel 400 或 Nickel 200 制造。

25

11. 一种流化床反应器包括：反应容器，该容器包括流化床，及在反应容器内延伸的权利要求 5 中的分布器。

30

12. 如权利要求 11 所述的流化床反应器，其特征在于，包括在反应容器中的流化床催化剂。

5 13. 如权利要求 12 所述的流化床反应器，其特征在于，护管的大小足以使气体的喷射速度达到约 20~约 30 英尺/秒。

14. 如权利要求 12 所述的流化床反应器，其特征在于，进一步包括：进料管道，其穿过反应器壁以将从反应器外部到总管的氧气进料连通。

10

15. 如权利要求 12 所述的流化床反应器，其特征在于，进一步包括：一进料管道，其穿过反应器壁以将从反应器外部到总管的氧气进料连通，而且其中至少一个喷头包括具有各自喷嘴的多个喷头，相对于喷头，管道居中布置，而且喷嘴的结构大小足以使通过反应器的氧气进料分布均一。

15

用于氧气注入流化床反应器的分布器

5 发明领域

本发明一般涉及分布器，更具体地，涉及一种分布器和直接添加纯氧或相对高浓度氧气到流化床反应器的方法。

技术背景

10 对于丙烷氨氧化制备丙烯腈的过程，通过使用纯氧取代空气可获得巨大的经济效益。典型的氨氧化过程包括反应的丙烷、氨以及流化床氨氧化反应器中的空气，该反应器含有适当的制备丙烯腈的催化剂。另外还产生高浓度的未反应原料，例如，未反应的烃和其他残余的易燃反应物。典型地，这些未反应的反应物以循环物流的方式被循环（即混合）返回到流化床反应器中。

15

由于与纯氧或富氧气流反应的敏感性，因此如何将含氧或高浓度氧的氧气进料输送到流化床反应器是一挑战性的难题。通过使用氧气进料取代空气进料，可燃性范围得以加宽，氧化反应因此加速。

20

典型地，流化床反应容器安装有一个或多个分布器，以将氧气输送到反应器的内部，并且搅动氨氧化过程中的反应物。在丙烷氨氧化过程中，反应器内部温度可从约 400°C 到 500°C 变化，因此，安装在反应容器中的分布器也同样随温度变化，负载于分布器上的反应物也随温度变化。当随反应器温度增加，常规的分布器温度也增加时，氧气进料中的燃烧物料的可燃性也增加。结果，在宽化的氧气燃烧极限内，增加了分布器燃烧的可能性，分布器发生了不良燃烧。例如，由普通金属（如碳钢或甚至是不锈钢）制造的分布器，如果用来注入纯氧或相对高浓度的氧气，其可能燃烧且在丙烷氨氧化流化床反应容器内部发生局部燃烧。

25

30

发明摘要

本发明提供了一种分布器和将氧气进料注入流化床反应器的方法。分布器和方法可具体应用于以丙烷和氨为原料的氨氧化流化床催化反应器中。氧气进料可以是富氧的空气(大于 21%的氧),纯氧(100%的氧)或高浓的氧(大于 50%氧)。本发明的原理可用于其他代表性的过程有石油催化裂解制汽油和其他轻质烃、残渣油焦化、焦化气化、苯或正丁烷或马来酸酐的氧化、丙烷氨氧化制丙烯腈及氯化氢氧化制氯。

根据本发明的一个方面,分布器和方法的特征在于:用来输送氧气进料的进料管,及有一喷头,其与从进料管道到分布器外部的氧气进料通道的进料管道相连接。该喷头包括喷嘴、护管和保温层,该保温层包裹管道,还包裹基本整个长度的护管。在一优选的实施方式中,管道的套管环绕管道,护管的套管围绕护管,在管道和管道套管之间、护管和护管套管之间有保温层。同时在一优选的实施方式中,护管的套管在一颊板(chuck plate)上截止,该颊板至少部分封闭护管与护管套管之间环形腔的外端部,该颊板紧密围绕护管,但与护管沿径向隔开,考虑到差异膨胀,隔开的距离要足够大。

根据本发明的另一方面,流化床反应器包括一反应容器,其包括一流化床和一安装在反应容器中输送氧气进料到流化床的分布器。分布器包括至少一个喷头,以将氧气进料气流导入流化床。喷头至少部分绝热以阻止由反应器内部到喷头内部的热传导,目的是在流化床温度高于约 400°C 时,保持氧气进料温度低于喷头管材(或其中的任何可燃杂质)的燃烧温度。

根据本发明的再一方面,提供了一种温度保持在约 400°C 或更高时,将氧气引入一流体的方法,该方法包括使用一安装在流化床内部的分布器,将氧气进料通过至少一个分布器喷头引入流化床。

根据本发明的又一方面，提供了一种由丙烷氨氧化制备丙烯腈的方法，其包括如下步骤：丙烷和氨引入流化床反应器、氧气进料通过一分布器引入到流化床反应器中，以使丙烷、氨和氧气在流化床催化剂存在的条件下发生反应制备相应的丙烯腈，而且保持分布器内氧气进料温度低于喷头管材（或其中的任何可燃杂质）的燃烧温度。

以下将对前面描述的内容及发明的其他特征进行充分的描述，而且在权利要求中特别予以指出，以下的描述和附图详细描述了本发明的一个或多个说明性的实施方式，尽管如此，也仅是本发明原理可以应用在各个方面的其中之一或几个代表。

附图简述

图 1 是含有根据本发明制造的分布器的流化床反应器的简化的剖面示意图。

图 2 是沿图 1 的面 2-2 的流化床反应器的剖面视图。

图 3 是沿图 2 的面 3-3 的分布器总管的剖面视图。

图 4 是沿图 2 的面 4-4 的分布器总管端部的局部剖面视图。

图 5 是沿图 2 的面 5-5 的分布器侧管的剖面视图。

图 6 是沿图 2 的面 6-6 的总管和侧管接合部的分布器部分的局部剖面视图。

图 7 是沿在 2 的面 7-7 的总管、侧管和喷头接合部的分布器部分的局部剖面视图。

图 8 是沿图 2 的面 8-8 的总管、侧管、喷头和进料管道接合部的分布器部分的局部剖面视图。

图 9 是沿图 2 的面 9-9 的分布器侧管端部的局部剖面视图。

图 10 是沿图 2 的面 10-10 观察的沿分布器侧管延伸的喷头的剖面视图。

图 11 是分布器进料管道的剖面视图。

图 12 是沿图 11 的面 12-12 的进料管道剖面视图。

详细描述

现在详细参考附图，首先是图 1，一般用标号 8 标记流化床反应器。流化床反应器 8 包括一反应器或反应容器 12，其中发生气一固或液一固接触过程。在反应器内，通过使用处理气体或流体，提升并分离细分级的固体颗粒床层（例如流化床催化剂）。流化床反应器有各种形状和尺寸。典型的反应器在靠近反应器底部配有格栅，其用来支撑催化剂床层并使反应气通过。余下的描述集中于本发明在气一固接触过程中的应用，特别是氨氧化过程，典型地包括反应的丙烷、氨和氧源，所述物质在含有适当的制备丙烯腈的氨氧化催化剂的反应器中。但是此处描述的设备和方法同样可应用到其他过程，如液一固接触过程。

另外参考图 2，此处有反应容器 12，为输送氧气进料，根据本发明制造了一个示范的分布器 10。分布器 10 一般包括一个总管 14、一个或多个侧管 16，一个或多个喷头 18，所有的管道都绝热且由优选的在氧气中具有高阻燃性的金属制造。侧管 16 从总管 14 外部横向延伸。即，侧管 16 以与总管 14 垂直或 T 形的方式延伸。尽管可以采用其他的喷头和/或管道的连接方式，但喷头以三角形图案（或设置）优选安装在沿总管和侧管长度的方向，以使越过容器横断面的氧气进料分布均匀。

在制备丙烯腈的过程中，氧气进料通过总管 14 进入侧管 16，通过喷头 18 分散到流化床催化剂 20 中，该催化剂包括在反应容器 12 中。如此处所用，氧气进料的氧浓度高于通常空气中的氧的浓度，如富氧空气（大于 21%的氧）、纯氧（100%的氧）或高浓度的氧（大于 50%的氧）。氧气进料与以适当装置（没有示出）输送的丙烷、氨进料混合。例如，可由处于氧气分布器上游、下游或相同位置的类似的分布器输送氨，而丙烷可通过反应罐 12 上游端部的进口引入。丙烷、氨和氧气一起反应制备丙烯腈。

以下描述分布器 10 的构造，其可保持氧气进料通过分布器时的温度低于金属管道 14、16，特别是喷头 18 的燃烧温度。以下将对这些优点和其他的优点、结构、功能以及本发明的其他特征作更详细的描述。

如图 3 所示，总管 14 被一管道套管 24 围绕，该套管与总管 14 由隔离物 26 隔开。隔离物 26 可以是三等份圆周隔开的端部圆形的撑杆或拱肋，保持总管 14 居于中心以使其与管道套管同心。隔离物 26 沿总管长度方向布置，如在总管 14 和侧管 16 连接的中间设置隔离物。如图 4 所示，总管 14 在其端部 28 优选通过插入端部管塞 30 焊接封闭。管道套管 24 也在其端部 32 优选通过焊接钢板 34 封闭。在总管 14 和管道套管 24 之间的环形腔填充绝热材料，以覆盖总管 14 的外表面。优选的绝热方式是陶瓷纸（ceramic paper）绝缘。

象总管 14 的配置一样，侧管 16 被各自的管道套管 40 围绕，该套管通过隔离物 42 与侧管隔开（如图 5 所示）。隔离物 42 可以是三等份圆周隔开的端部圆形的撑杆或拱肋，保持侧管 16 居于中心以使其与各自管道套管 40 同心。隔离物 42 沿侧管长度方向设置，如在侧管 16 和喷头 18 连接部的中间设置隔离物。

如图 6-9 所示，侧管 16 和侧管管道套管 40 优选以焊接方式，分别与总管 14 和总管管道套管 24 密封连接。类似总管 14 和管道套管 24，侧管 16 和管道套管 40 分别在其端部 44 和 45，通过端部管塞 46 和钢板 48 封闭。侧管 16 和管道套管 40 之间的环形腔填充绝热材料，以覆盖侧管 16 的外表面 50。同样，优选的绝热方式是陶瓷纸绝热。

如图 7、8 和 10 所示，每一个喷头有一喷嘴 52。所配置的喷头优选能使横向穿过流化床反应器 12 的氧气进料分布均一。如上指出，喷头，以及上述的喷嘴，以三角形图案排列（图 2）。即，喷嘴相互

之间等距离，且越过分布器 10 形成一重复的图案。例如，任何三个相邻的喷嘴 52 形成同样大小的等边三角形，该相邻的三角形由另外三个相邻的喷嘴 52 形成。喷嘴 52 的大小足以提供所希望的压力降和流动速度，以阻止或大幅度降低反应气体进入总管 14 或侧管 16 的回流的可能性。

每一喷头 18 包括一个保护性的护管 54，其引导氧气进料进入反应容器 12 中装填的流化床催化剂 20 中（图 1）。在图示说明的实施方式中，每一保护性的护管 54 向下延伸，而且与总管 14（图 7 和 8）或侧管 16（图 10）优选焊接密封连接。

根据本发明，护管的套管 56 围绕护管。护管套管与各自的护管 54 隔开，且总管 14 或侧管 16 的与对应的管道套管 24、40 优选焊接连接。护管 54 和护管套管 56 之间的环形腔填充绝热材料，优选陶瓷纸绝热，以覆盖护管 54 的外表面 58。

护管套管 56 的端部用颊板 60 基本上密封。颊板 60 与护管套管各自的底端 66 连接，其有一中心开口 62，或孔口，通过该孔口护管 54 延伸。开口 62 大小比护管 54 的直径大，能够使颊板 60 和护管 54 彼此相对膨胀和/或收缩。颊板 60 保持并保护护管 54 和护管套管 56 之间环形腔的绝热。如其优选，护管仅伸出超过各自的颊板一小段距离。

现在参考图 11，一般氧气进料管道由标号 70 标记。进料管道 70 与在总管 14 上的分布器 10 连接，并与其以流体方式连通。在一图示说明的实施方式中，管道 70 一般包括：管接头 72 和 74，其分别将弯管 76 的相反端 90 和 92 与氧气进料管道 94 和过渡管 104 连接。但其他的方法，如焊接也可以用于连接弯管和管道 94 和 104。象总管 14、侧管 16 和喷头 18 一样，弯管 76 被与弯管 76 隔开的套管 78 围绕。隔离物 80（图 12）保持弯管 76 和管道套管 78 之间的环形腔。环形

腔之间填充绝热材料，优选陶瓷纸绝热，以覆盖弯管 76 的外表面 82。颊板 84 与管道套管 78 各自的端部 86 相连接。

5 氧气进料管道 94 通过在反应容器 12 侧壁上的开口 96 延伸。与反应容器壁 98 连接的穿出的接头 100 环绕氧气管道 94 以保护该管道。过渡管 104 与总管 14 优选焊接密封连接。过渡管 104 安装在管道套管 106 内并与其隔开，该套管与围绕总管 14 的套管 24 优选焊接连接。过渡管 104 和管道 106 之间形成一环形腔，其中填充绝热材料，优选陶瓷纸绝热，以覆盖过渡管 104 的外表面 108。钢板 110 与管道套管 106 的端部 112 相连接。钢板 110 有一开口 114，通过该开口过渡管延伸。

管接头 72 和 74 安装在外部的套管 120 和 122 中。套管 120 和 122 与管接头 72 和 74 之间的空间填充绝热材料，优选陶瓷纸绝热，以覆盖管接头 72 和 74 的外表面 124 和 126，同时覆盖过渡管 104 的部分 15 130、弯管 76 和氧气管道 94。外套管 122 包括一颊板 132，其上有一开口 134，通过该开口弯管 76 延伸。外套管也包括一颊板 136，其上有一开口 138，通过该开口过渡管 104 和管道套管 106 延伸。颊板 132 和 136 与外套管 122 的端部各自优选焊接连接，以能够保持环行空间的绝热。外套管 120 也有颊板 146 和 148，在其端部 150 和 152 优选焊接连接。颊板 146 有一开口 154，通过该开口弯管 76 延伸。同样，颊板 136 有一开口 156，通过该开口氧气进料管道 94 延伸。

对于上述内容，应正确理解，分布器 10 以及与其连接的氧气进料管道 70 已被绝热材料完全充分地包裹。反过来，绝热层被隔开的管道套管和护管套管完全充分地覆盖以稳定和保护绝热层。空间的大小及与其对应的形式以及填充绝热材料的数量，取决于如反应容器的尺寸和构造、进口温度和氨、丙烷、氧气进料的流速以及分布器 10 和反应罐 12 的材质。

30

绝热层阻止了从反应罐 12 内壁的热传导，或大幅度减低了其热传导的速度。结果，氧气进料的温度保持在某一温度之下，在该温度时可以阻止总管 14、侧管 16 和分布器 10 的护管 54，或在氧气气流通过时混入杂质的燃烧。特别是，由于包裹护管 54 的绝热层基本超出了护管的全部长度，因此在护管 54 的端部很少发生过早或不良氧化反应。

为进一步减少分布器 10 燃烧的机会，总管 14、侧管 16 和护管 54 用金属材质制造，该金属材质对氧气进料具有高阻燃性。尽管也可使用其他的金属如不锈钢，但优选的金属包括镍和铜合金，例如镍 200 或 Monel400。

在制备丙烯腈的过程中，通过处于氧气进料分布器 10 上游、下游或与其在相同位置的分布器或其他装置（未示出），将反应物，即氨进料、丙烷进料，输送到流化床反应器 12 中，其中包含流化床催化剂 20。作为氧气进料，可以是纯氧或含有高浓度氧的混合物，其被送入氧气进料分布器 10 中以将其直接分散进入流化床催化剂 20 中。处于喷头出口气流通路上的催化剂优选包括细分级的催化剂固体，例如平均颗粒大小为 50 微米，这样有助于阻止或延迟火焰的生成或蔓延。护管 54 的大小足以保持一定的气体喷射速度，如保持在 20-30 英尺/秒，进入流化床反应器中，而反应器中的催化剂基本上没有磨损。流化床的压力可以为例如约 15-17psig，且温度为约 490°C~500°C。

根据本发明制造了分布器 10 的模型，如图所示，包括总管 14，其将氧气进料连通到十个外部延伸的隔开的侧管 16 中。总管 14 和侧管 16，将氧气进料连通到 19 个喷头上，该喷头包括喷嘴 52 和护管 54，该护管从总管 14 或侧管 16 向下延伸（在本发明文本的图 2）。进料管道 70 相对于喷嘴 52 呈中心布置，而且该喷嘴的排列以使越过流化床反应器的氧气进料分布均一。

5 用所述的模型进行了测试，结果显示当流化床反应器温度在约 400°C~约 500°C 的范围时，氧气进料的温度可保持在约 90°C~约 120°C 之间（通过标准热交换计算估计）。喷嘴的大小足以保持喷嘴处具有约 400~600 英尺/秒范围的速度，而且护管的大小足以获得在约 20~约 30 英尺/秒范围的气体喷射速度，同时压力为约 15~17psig。

10 尽管结合优选实施方式，对本发明进行了说明和描述，但对于本领域的技术人员，通过阅读和理解本发明的说明书和附图，可对发明进行等效改变和修饰。特别对于上述的整件（部件、组件、器件、组成等）所完成的各种功能而言，用来描述这些整件使用的术语（包括所指的装置）是对应（除非特别指出）于任何可完成上述所描述整件（即功能等效）特定功能的整件，即使结构不等效于所公开的结构（该结构可完成本发明说明性的实施例或实施方式中所述的功能）。另外，
15 本发明的一个特别特征可能仅用几个说明性实施方式中的一个进行了描述，但这些特征与其他实施方式中的一个或多个其他特征相结合时，可能是其他任何给定或特定的应用中所希望的、具有优点的结合。

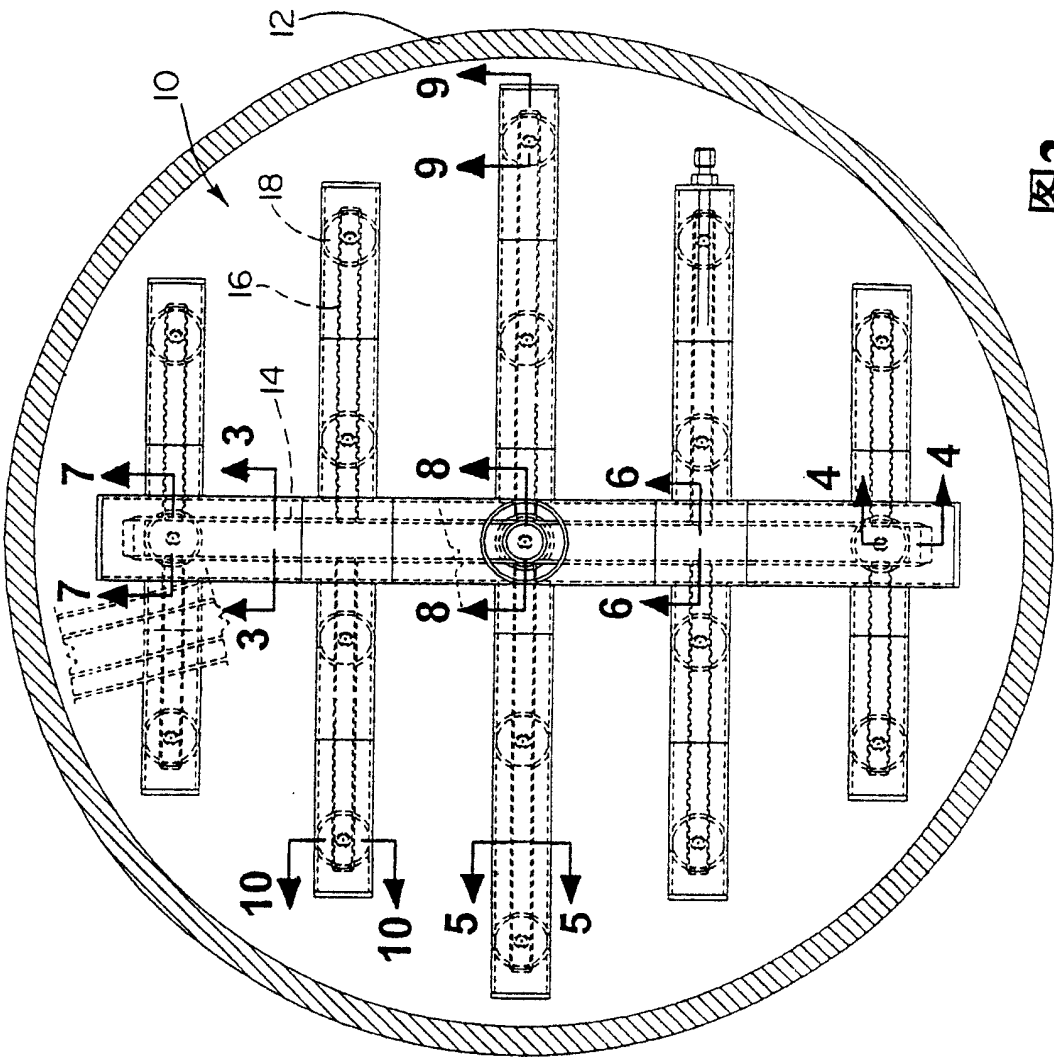


图2

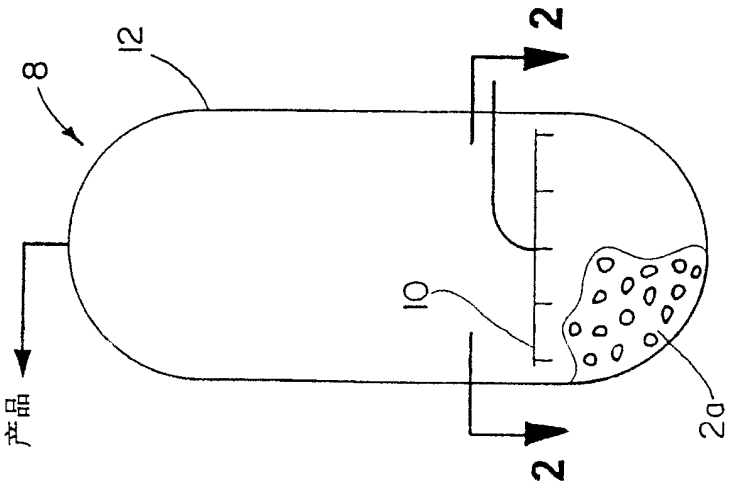


图1

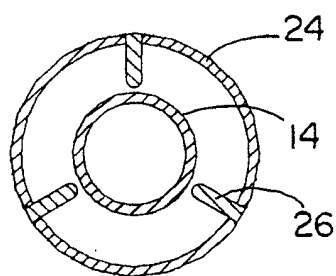


图3

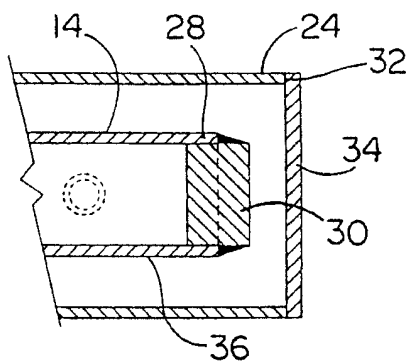


图4

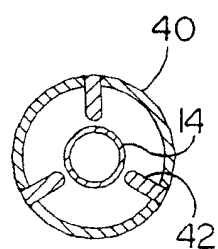


图5

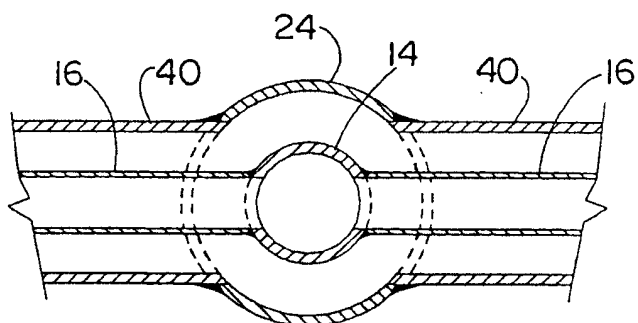


图6

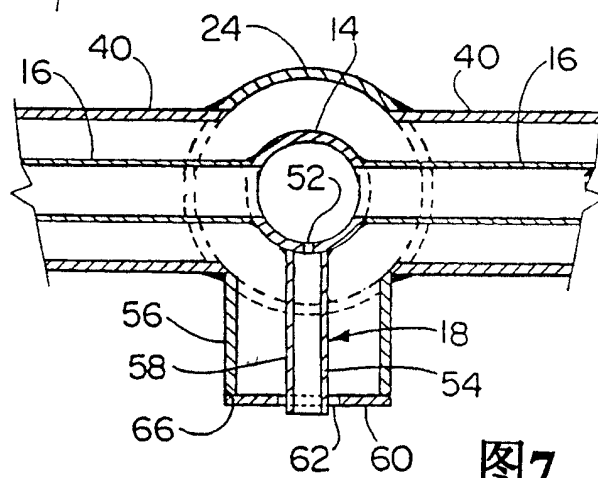


图7

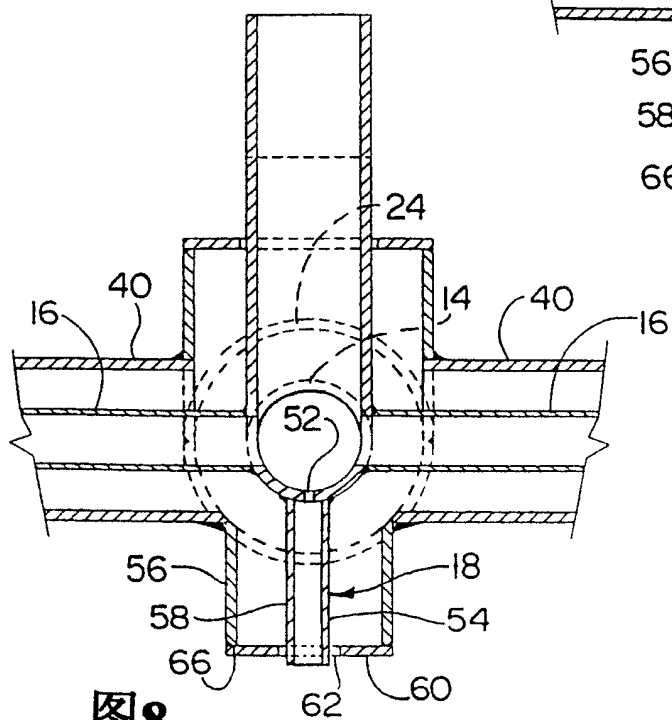


图8

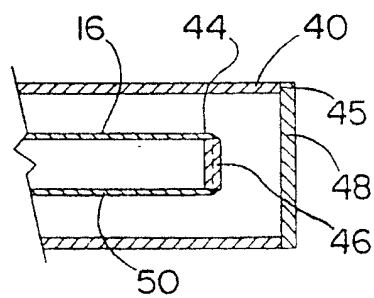


图9

