



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835877 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200880112876.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.10.17

B01J 38/42(2006.01)

C10G 35/04(2006.01)

(30) 优先权数据

07/07607 2007.10.26 FR

(56) 对比文件

EP 0710502 A1, 1996.05.08, 实施例.

US 6461992 B1, 2002.10.08, 实施例.

EP 0378482 A1, 1990.07.18, 实施例.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2008/001460 2008.10.17

审查员 强婧

(87) PCT申请的公布数据

W02009/090339 FR 2009.07.23

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 X·德库特 S·杜兰

P·-Y·勒-戈夫 S·沃梅斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 刘维升 林森

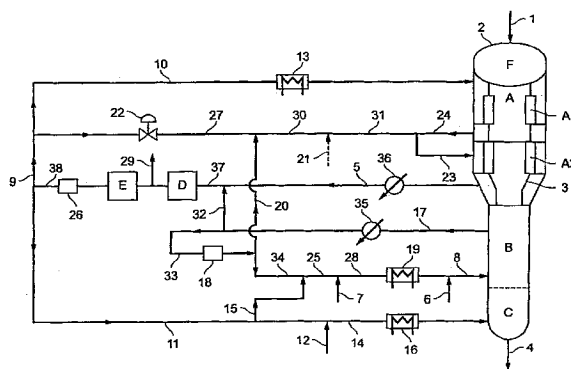
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于再生重整催化剂的方法和容器

(57) 摘要

本发明涉及一种再生催化剂的方法,该催化剂用于生产芳烃或者用于重整,所述方法包含:在包含至少两个床 A1 和 A2 的区域 A 中进行燃烧的步骤,在区域 B 中进行氧氯化的步骤,和在区域 C 中进行煅烧的步骤。将来自氧氯化区的一部分气体排出物经由至少一个洗涤区 D 再循环到床 A1 和 A2 的入口。此外,将来自区域 B 的一部分气体排出物再循环到燃烧床 A2,其经由鼓风机传输,而不是经由所述的洗涤区 D 传输,和将一部分再循环到区域 B 的入口,其经由所述的鼓风机传输,而不是经由所述的洗涤区传输。本发明还涉及在其中进行所述方法的容器。



CN 101835877 B

1. 一种再生催化剂的方法,该催化剂用于生产芳烃或者用于重整,所述方法包含下面的步骤:

- 步骤 a):在包含至少两个串联的燃烧床 A1 和 A2 的燃烧区 A 中进行燃烧;

- 步骤 b):在包含至少一个氧氯化床的氧氯化区 B 中进行氧氯化,所述的氧氯化区 B 供给有至少一种氯化剂,至少供给有水或者水前体和至少供给有含氧气的气体;

- 步骤 c):在包含至少一个煅烧床的煅烧区 C 中进行煅烧,该区域供给有含有至少一种补充干燥空气的气体;

在其中:

- 所述的催化剂包含载体、氯和至少一种贵金属,并且串联移动到床 A1 中,然后到 A2 中,然后到氧氯化区 B 中,然后到煅烧区域 C 中;

- 将来自床 A1 的气体排出物送到床 A2;

- 供给煅烧区 C 的气体自由的移向氧氯化区 B;

- 至少在煅烧区的入口进行含氧气气体的补充;

- 将一部分来自氧氯化区的气体排出物经由至少一个洗涤区 D 再循环向燃烧床 A1 和 A2 的入口;

- 将来自氧氯化区的气体排出物至少部分的再循环到燃烧床 A2 和至少部分的再循环到氧氯化区 B 的入口,该再循环是经由鼓风机输送的,并且不通过所述的洗涤区 D;

- 将一部分来自燃烧床 A2 的气体排出物经由至少所述的洗涤区 D 再循环到床 A1 和 A2 的入口。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在氧氯化区 B 中,温度是 350°C -600°C,催化剂驻留时间是 30 分钟 -3 小时。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中在氧氯化区 B 中,与催化剂接触的气体中氧气的量是 4-21 体积%。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中在煅烧区 C 中,所述气体包含最多 21 体积%的氧气和最多 1 体积%的水。

5. 根据任何一个前述权利要求的方法,其中仅仅在煅烧区的入口进行含氧气的气体的补充。

6. 根据权利要求 1-4 中任何一个的方法,其中该氯化剂是氯。

7. 根据权利要求 1-4 中任何一个的方法,其中催化剂处于区域 A、B 和 C 每一个中的移动床中。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中氧氯化区中的气体是混合下面的成分而获得的:

- 源于煅烧区 C 的气体;

- 至少一种氯化剂;

- 水或者水前体;

- 补充的氧气;

- 一部分来自 A2 的气体排出物,其至少在洗涤区 D 中进行了洗涤,至少在干燥区 E 中进行了干燥,和至少在压缩机中进行了压缩;

- 一部分来自氧氯化区的流出物,该流出物是经由鼓风机再循环到所述的氧氯化区中的。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中煅烧区中的气体源自下面成分的混合:

- 补充的干燥空气;

- 一部分来自燃烧床 A2 的气体排出物,其至少在洗涤区 D 中进行了洗涤,至少在干燥区 E 中进行了干燥,和至少在所述的压缩机中进行了压缩。

10. 根据权利要求 8 或者权利要求 9 的方法,其中将一部分来自氧氯化区的气体排出物经由至少洗涤区 D、干燥区 E 和压缩机而再循环到燃烧床 A1 和 A2 的入口,其中将一部分来自氧氯化区的气体排出物再循环到燃烧床 A2 和再循环到氧氯化区的入口,所述的再循环是经由鼓风机来进行的而不经由所述的干燥区传输,不经由所述的洗涤区传输和不经由所述的压缩机传输。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中仅仅在下面的入口处补充氧气:

- 在床 A2 的入口;

- 在氧氯化区的入口;

- 在煅烧区的入口。

12. 根据权利要求 10 的方法,其中仅仅将源自补充的干燥空气的氧气补充到煅烧区。

13. 一种用于进行根据权利要求 1-12 中之一的的方法的容器,其包含:包含两个串联的燃烧床 (A1) 和 (A2) 的燃烧区 A,包含至少一个氧氯化床的至少一个氧氯化区 (B) 和包含煅烧床的至少一个煅烧区 (C),所述的容器包含这样的装置,该装置用于将催化剂连续的循环通过两个燃烧床、氧氯化区和煅烧区,所述的容器包含用于从氧氯化区中收回一部分气体的点,所述的用于收回的点连接到鼓风机上,所述的鼓风机下游连接到至少一部分的第一再循环管线和至少一个第二再循环管线上,该第一再循环管线用于将一部分的气体再循环到最后的燃烧床 (A2),该第二再循环管线用于将另外一部分的气体再循环到气体引入氧氯化区的点,所述的引入点位于用于从氧氯化区收回的点的下面,所述的第二再循环管线包含至少一个用于引入水或者水前体的点、至少一个炉子和至少一个用于引入氯化剂的点,所述的第二再循环管线包含位于鼓风机上游的、用于收回气体的点,目的是经由洗涤区 D 再循环一部分的气体,将一部分来自该洗涤区的流出物进行净化,然后经由压缩机移动,将一部分来自压缩机的气体排出物再循环至少到燃烧床 A1 和 A2,所述的容器包含用于在最后的燃烧床 A2 的第一点收回一部分的气体的装置,所述的收回装置至少连接到洗涤区上,所述的容器包含板或者任何其他的装置,用于将燃烧区和氧氯化区分开,来防止来自燃烧区的气体与来自氧氯化区的气体发生混合。

14. 根据权利要求 1-3 的容器,其中所述的第二再循环管线包含在鼓风机上游的、用于收回气体的点,目的是将一部分气体经由洗涤区 D 再循环,将一部分来自洗涤区的流出物进行净化,然后经由干燥区 E 移动,然后经由压缩机移动,将一部分来自压缩机的气体排出物再循环至少到燃烧床 A1 和 A2,并将一部分再循环到氧氯化区和煅烧区中。

## 用于再生重整催化剂的方法和容器

[0001] 本发明涉及用于重整催化剂和生产芳烃的催化剂的再生。

[0002] 通常,这样的催化剂被用于在重整或者芳烃生产过程中(例如生产苯、甲苯或者邻-,间或者对-二甲苯)转化环烷烃或者链烷烃,这些烃能够通过脱氢环化和/或脱氢化而转化。所述的烃衍生自通过蒸馏或者通过其他转化方法来分馏原油。

[0003] 一种用于提高这样的重整或者芳烃生产方法的产率的手段是降低所感兴趣的的不同反应进行的运行压力。作为一个例子,30年前,重整反应是在40bar(1bar = 0.1MPa)进行的。20年前,它是15bar。目前,重整反应器通常运行在小于10bar的压力,特别是3-8bar的范围。

[0004] 但是,由于降压而带来的有益反应的提高伴随着催化剂由于焦化而导致的更快的钝化。焦碳或者焦碳前体是基本上由碳和氢构成的化合物。它们沉积到催化剂的活性部位上。在所形成的焦碳和它的前体中的H/C摩尔比通常是0.3-1.0。碳和氢原子通常形成了带有可变结晶度组织的浓缩的多芳烃结构,这取决于催化剂的性质和反应器的运行条件。虽然将烃转化为焦碳的选择性非常低,但是聚积在催化剂上的焦碳和焦碳前体的量会变得很明显。对于固定床单元来说,这样的量通常是2.0-35.0重量%。对于移动床(lit circulant)单元来说,所述的量通常低于10.0重量%。

[0005] 焦碳的沉积(其在低压时更快发生)同样是催化剂更快的再生所必需的。目前的再生周期可以短到2或者3天。

### 现有技术

[0006] 欧洲专利EP-0872276B和EP-0872277B涉及到重整催化剂的再生。它们涉及再生重整催化剂的方法,包含连续的步骤:燃烧,氧氯化 and 煅烧。

[0007] 本发明的方法包含至少两个燃烧床A1和A2,并且其不同于两个专利EP-0872276B和EP-0872277B中所述的方法之处在于将一部分来自氧氯化区的流出物(effluent)经由鼓风机(soufflante)再循环到最后的燃烧床A2(le dernier lit A2 de combustion)中。

### 发明内容

[0008] 本发明涉及一种再生催化剂的方法,该催化剂用于生产芳烃或者用于重整,所述方法包含:在包含至少2个床A1和A2的区域A中进行燃烧的步骤,在区域B中进行氧氯化的步骤,和在区域C中进行煅烧的步骤。将来自氧氯化区的一部分气体排出物(gaz effluent)经由至少一个洗涤区D再循环到床A1和A2的入口。此外,将来自区域B的一部分气体排出物再循环到燃烧床A2,其通过由鼓风机,而不是通过所述的洗涤区D,和将一部分再循环到区域B的入口,其通过所述的鼓风机,而不是通过所述的洗涤区。本发明还涉及在其中进行所述方法的容器。

### 具体实施方式

[0009] 待再生的催化剂通常包含载体,所述的载体包含至少一种难熔(réfractaire)氧

化物和 / 或一种或多种沸石。它包含至少一种贵金属, 优选铂, 和至少一种卤素。它任选包含一种或多种另外的元素, 该另外的元素选自: 来自族 IA, IIA 的元素, 镧系元素, 来自族 IVA 的元素, 优选硅和 / 或锡, 来自族 IIIB 的元素, 来自族 IIIA 的元素, 优选铟, 来自族 VA 的元素, 优选磷, 和来自族 VIIB 的元素, 优选铈 (所述的族数对应于由 CRC Press 出版 CRC Handbook of Chemistry and Physics 的 CAS 分类, 总编辑 D R Lide, 第 81 版, 2000-2001)。

[0010] 在一种优选的实施方案中, 该催化剂至少包含铂、氯和氧化铝载体。

[0011] 因为铂的高成本, 因此重要的是尽可能多的分散该金属相, 即, 提高与待转化的表面和分子接触的铂的比例。金属的比表面积 (表示为每克金属的表面积) 必须是最大值, 目的是获得尽可能高的转化度。因此, 易接近性的降低 (其相当于提高了粒度或者元素粒子聚积在一起) 是非常不利于反应的生产率的。

[0012] 因此, 目标是使得制备过程中的粒度最小和保持这种高的分散度。氯以足够的量存在构成了对于这种问题的解决。

[0013] 本发明人现在已经表明, 将来自氧氯化区的部分流出物经由鼓风机部分地再循环到最后的燃烧床 A2 (le dernier lit A2 de combustion) 和部分地再循环到氧氯化区 B 的入口为床 A2 具体的提供了氯化剂。这种供给由此减少了氯的洗提和减少了氯化剂的消耗。所述的再循环能够减少铂的烧结, 并且因此促进了它在氧氯化步骤 B 中有效的再分散。

[0014] 当催化剂包含提高量的毒物例如铁时, 这种再分散的提高是更有效的。

[0015] 燃烧区 A 包含至少 2 个燃烧床 A1 和 A2, 优选 2 个床 A1 和 A2。所述的床是优选是移动的径向 (radiaux) 床。

[0016] 氧氯化区域 B 包含至少一个床。所述的床通常是移动床。优选所述的床还是轴向 (axiaux) 的。

[0017] 煅烧区域 C 包含至少一个床。所述的床通常是移动床。优选所述的床还是轴向的。

[0018] 燃烧床 A1

[0019] 在床 A1 中, 催化剂通常是在 3-8bar 的压力和 350°C -550°C 的温度范围内, 用含有 0.01% -1.3 体积% 的氧气的燃烧气体进行处理的, 所述的燃烧气体是与催化剂同向 (co-courant) 循环的。在床 A1 中的气体通常源自于将一部分来自氧氯化区 B 的气体与一部分来自床 A2 的气体的混合物。

[0020] 第二燃烧床 A2

[0021] 在床 A2 中, 催化剂通常是在 3-8bar 的压力进行处理的。该压力通常基本上等于床 A1 中的主要 (règne) 压力。

[0022] 在床 A2 中的温度通常比床 A1 中主要的温度高出了至少 20°C。

[0023] 在床 A2 中的燃烧通常是在下面的气体存在下进行的: 已经移动通过床 A1 的气体的一部分源自氧氯化区 B 出口的流出物。此外, 惰性补充气体 (优选氮气) 可以任选的加入到床 A2 中。此外, 干燥补充空气可以任选的加入到床 A2 中。

[0024] 目标是将催化剂与含有 0.01-1.3 体积% 的氧气的气体进行接触, 这些气体与催化剂同向移动 (circulant à co-courant)。

[0025] 氧氯化区 B

[0026] 在氧氯化区 B 中, 催化剂通常是作为逆流, 通过与含有氧气的气体混合来处理的, 所述的气体源自于:

- [0027] - 部分的来自于煅烧区；
- [0028] - 部分的来自于由来自氧氯化区的气态流出物经由鼓风机再循环的气体；
- [0029] - 任选的，部分氧补充气体 (appoint d'oxygène)，优选是空气形式；
- [0030] - 任选的，部分来自源自洗涤区和源自任选的干燥区的气体的部分 (fraction)。
- [0031] 此外，这种供给到氧氯化区的气体混合物通常包含补充的至少一种氯化剂。此外，供给到氧氯化区的气体混合物通常包含补充的水或者水前体。
- [0032] 将来自氧氯化的部分气体经由鼓风机再循环到床 A2。
- [0033] 氯化剂（一种或者多种）通常选自氯气，氯化氢和含有小于 4 个碳原子和 1-6 个氯原子的卤代烃。
- [0034] 作为一个例子，它可以是  $C_2Cl_4$ ， $CCl_4$  或者任何已知的氯化剂，来在这样的再生方法过程中释放氯。它们优选是以作为与含氧气的气体的混合物而引入的。
- [0035] 当氧氯化区由移动床和轴向床组成 (composée de) 时，通常将它引入到该氧氯化区的下部，以使得它与催化剂逆向流动。
- [0036] 水通常是以液体或者蒸汽的形式供给的，优选蒸汽形式。水或者水前体通常可以与含氧气的气体混合来供给到氧氯化区中。
- [0037] 区域 B 中的  $H_2O/HCl$  摩尔比通常的范围是 1-50，优选是 1-40，更优选是 1-30。
- [0038] 氧氯化步骤是在这样的气体存在下进行的，该气体通常包含小于 40 体积%，优选小于 30 体积%，和更优选小于 21 体积%的氧气，非常优选的范围是 4-21 体积%的氧气，仍然更优选的范围是 10-21 体积%的氧气和通常至少 50ppm 重量的氯气，所述的氧氯化步骤是在下面的温度进行的：该温度通常的范围是  $350^{\circ}C$  -  $600^{\circ}C$ ，优选的范围是  $350^{\circ}C$  -  $550^{\circ}C$ ，更优选的范围是  $450^{\circ}C$  -  $550^{\circ}C$ ，仍然更优选的范围是  $490^{\circ}C$  -  $550^{\circ}C$ 。
- [0039] 在这个区域中的压力对于移动床方法来说，特别是对于低压重整方法来说通常是 3-8bar。催化剂在氧氯化步骤中的驻留时间通常小于 3 小时，优选是 30 分钟 - 3 小时。
- [0040] 在移动床方法的一种优选的实施方案中，将至少一种补充氧引入到氧氯化区中。
- [0041] 在移动床方法另外一种优选的实施方案中，将仅仅一种氯化剂和水前体引入到氧氯化区中。存在于该氧氯化区中的氧气因此源自于这样的气体，该气体来自于煅烧区和来自于由氧氯化区再循环到所述的氧氯化区入口的排出物。
- [0042] 在移动床方法的另外一种优选的实施方案中，将供给到氧氯化区的气体引入到该氧氯化区中，该气体获自：源自于煅烧区的气体与补充的氯化剂（一种或多种），与补充的水或者水前体以及与含氧气的气体（一种或多种）的混合。该含氧气的气体（一种或多种）可以是一部分的来自最后的燃烧床 (le dernier lit de combustion) 的气体（其已经进行了洗涤，优选进行了干燥，并且用补充氧进行了补充）以及一部分来自氧氯化区的流出物经由鼓风机再循环向氧氯化区的气体。
- [0043] 煅烧区域 C
- [0044] 煅烧步骤是在区域 C 中进行的，在其中将催化剂在  $350^{\circ}C$  -  $600^{\circ}C$  的温度和 3-8bar 的压力，通过补充的干燥空气进行处理 20-160 分钟，该干燥空气任选的混合有一部分来自洗涤区和任选的干燥区的气体。供给到煅烧区的气体通常包含不大于 1 体积%的水，优选不大于 0.1 体积%的水。通常，它包含最多 21 体积%的氧气。
- [0045] 在具有轴向煅烧区的移动床方法的情况中，它通常与催化剂逆向流动。

[0046] 在一种变化中,仅仅将补充的含氧气的气体供给到煅烧区的入口。

[0047] 洗涤区 D 和干燥区 E

[0048] 来自床 A2 的气态流出物通常作为与来自氧氯化区 B 的一部分气态流出物的混合物送到洗涤区 D。将一部分来自这个洗涤区的流出物进行净化,将其他部分通常送入干燥区 E,然后通常送入压缩机。将一部分来自压缩机的流出物通常送入燃烧床 A1 和 A2,并将任选的部分送入氧氯化和煅烧区中。

[0049] 在一种优选的实施方案中,在每个区域 A、B 和 C 中的催化剂是移动床催化剂。在这种优选的实施方案中,氧氯化区中的气体是将来自煅烧区 C 的气体与下面的相混合来产生的:

[0050] - 至少一种氯化剂;

[0051] - 水或者水前体;

[0052] - 补充的氧气;

[0053] - 一部分来自最后的燃烧床 A2 (le dernier lit A2 de combustion) 的气体,所述的来自最后的燃烧床的气体至少在洗涤区 D 中进行了洗涤,至少在干燥区 E 进行了干燥,至少在压缩机中进行了压缩;

[0054] - 该气体将一部分来自氧氯化区的流出物经由鼓风机再循环到所述的氧氯化区。

[0055] 在一种优选的实施方案中,煅烧区中的气体源自于补充的干燥空气与一部分来自燃烧床 A2 的气体(其已经进行了洗涤、干燥和压缩)的混合。仅仅补充的氧气(优选是空气的形式)通常供给到最后的燃烧床 A2 的入口,供给到氧氯化区的入口和供给到煅烧区的入口,并且优选仅仅补充的氧气供给到煅烧和氧氯化区入口,非常优选在煅烧区入口进行单个的氧气补充。将一部分来自氧氯化区的气体排出物经由至少一个洗涤区 D,干燥区 E 和压缩机再循环到燃烧床 A1 和 A2 的入口。此外,将一部分来自氧氯化区的气体排出物再循环到燃烧床 A2 和再循环到氧氯化区的入口,所述的再循环是经由鼓风机来进行的,而不经由干燥区、洗涤区和压缩机区域输送。

[0056] 本发明还涉及一种用于进行所述方法的容器,其包含:包含两个串联的燃烧床 A1 和 A2 的燃烧区 A,包含至少一个氧氯化床的至少一个氧氯化区 B 和包含煅烧床的至少一个煅烧区 C。所述的容器包含这样的装置,该装置用于将催化剂连续的循环通过 n 个燃烧床、氧氯化区和煅烧区。所述的容器包含用于从氧氯化区中收回一部分气体的点,所述的收回装置连接到鼓风机上,所述的鼓风机下游连接到至少一部分的第一管线和至少一个第二管线上,该第一管线用于将一部分的气体再循环到最后的燃烧床 A2 上,该第二管线用于将另外一部分的气体再循环到气体引入氧氯化区的点。这个引入点位于用于从氧氯化区收回的点的下面,所述的第二再循环管线包含至少一个的用于引入水或者水前体的点,至少一个炉子和至少一个用于引入氯化剂的点。所述的第二再循环管线包含位于鼓风机上游的、用于收回气体的点,目的是经由洗涤区 D 再循环一部分的气体,将一部分来自该洗涤区的流出物进行净化,然后优选送入干燥区 E,然后送入压缩机,将一部分来自压缩机的气体排出物再循环至少到燃烧床 A1 和 A2 中。所述的容器包含用于在最后的燃烧床 A2 的第一点收回一部分的气体的装置,所述的收回装置至少连接到洗涤区上。所述的容器包含板或者任何其他装置,用于将燃烧区和氧氯化区分开,来防止来自燃烧区的气体与来自氧氯化区的气体发生混合。

[0057] 为了防止源自于燃烧的气体与源自于氧氯化的气体的混合,通常提供了板或者任何其他用于分开燃烧和氧氯化区的装置。相反,来自煅烧的气体通常可以自由的通入到氧氯化区中。

[0058] 在一种变化中,第二再循环管线包含在鼓风机上游的、用于收回气体的点,目的是将一部分气体经由洗涤区 D 再循环,将一部分来自洗涤区的流出物进行净化,然后经由干燥区 E 移动,然后经由压缩机移动,将一部分来自压缩机的气体排出物再循环至少到燃烧床 A1 和 A2,并将一部分再循环到氧氯化区和煅烧区中。

#### 附图说明

[0059] 图 1 表示了本发明的一种实施方案。

[0060] 图 2 表示了作为时间函数的,注入氯对于铂烧结的影响。

[0061] 参考图 1,容器 2 包含燃烧区 A、氧氯化区 B 和煅烧区 C。燃烧区 A 包含两个燃烧床 A1 和 A2。

[0062] 催化剂经由管线 1 引入到容器 F 的顶上,然后在重力作用下下降进入燃烧床 A1 中,然后进入 A2 中,然后经由管线 3 从床 A2 进入氧氯化区 B 中,然后进入煅烧区 C 中,然后经由管线 4 离开所述容器。

[0063] 床 A1 包含用于经由管线 10 移动的气体的入口和用于经由管线 24 移动的气体的出口。

[0064] 床 A2 包含用于经由管线 23 移动的气体的入口和用于经由管线 5 移动,然后经由冷却器 36 移动的气体的出口。

[0065] 区域 B 包含用于经由管线 8 移动的气体的入口和用于经由管线 17 移动的气体的出口。此外,补充的氯化剂经由管线 6 移动与经由管线 28 移动的气体进行混合,来经由管线 8 供给到氧氯化区。此外,补充的水或者水前体经由管线 7 移动,并且与经由管线 25 移动的气体混合,经由管线 28 移动,然后经由炉子 19 引入到氧氯化步骤中,经由管线 8 与经由管线 6 移动的补充的氯化剂混合。

[0066] 区域 C 包含用于经由管线 14 移动的气体的入口。

[0067] 在下面描述了不同的气体再循环路径:

[0068] 再循环 1

[0069] 部分来自氧氯化区 B 的气体排出物经由管线 17 移动,然后将它通过冷却器 35 进行冷却,经由管线 33 进行移动,然后经由鼓风机 18,然后经由管线 20,然后经由管线 30,然后经由管线 31,然后经由管线 23 进行移动。

[0070] 再循环 2

[0071] 将一部分来自氧氯化区 B 的气体排出物经由管线 17 移动,通过冷却器 35 进行冷却,然后经由管线 32 移动来与来自燃烧床 A2 的气体(其经由管线 5 移动)进行混合。将该混合物经由管线 37 输送通过洗涤区 D,然后部分经由管线 29 进行净化,其他部分送到干燥区 E,然后送到压缩机 26。将来自干燥区 E 的流出物经由管线 38 移动,然后部分经由管线 9,然后部分经由管线 27,然后经由阀门 22,然后经由管线 30,然后经由管线 31,然后经由管线 23 送到床 A2。其他部分的气体混合物经由管线 9 移动,经由管线 10 送到炉子 13,然后注入到第一燃烧床 A1 中。

[0072] 再循环 3

[0073] 来自 A1 的气体排出物经由管线 24 传输,并且与经由管线 31 传输的气体混合,来经由管线 23 供给到第二燃烧床。经由管线 31 移动的气体对应于经由管线 30 移动的气体与任选的含氧气的补充气体 21 的混合物。

[0074] 再循环 4

[0075] 将补充的氯化剂经由管线 6 注入,并且与源自管线 28 的气体混合,来用于经由管线 8 注入到氧氯化区中。

[0076] 再循环 5

[0077] 将一部分经由管线 38 移动的气体经由管线 9 再循环到燃烧床 A1 和 A2 中,并将一部分经由管线 11 再循环到煅烧区和氧氯化区中。

[0078] 将一部分经由管线 11 移动的气体经由管线 15,然后经由 25,然后经由 28,然后经由 8 送到区域 B。另一部分可以与经由管线 12 移动的补充的干燥空气混合,经由炉子 16 传输,然后经由管线 14 送到煅烧步骤。

[0079] 再循环 6

[0080] 将部分离开氧氯化区的气体经由下面的路径再循环到氧氯化区的入口:经由管线 17,然后经由冷却器 35,接着经由管线 33,然后经由鼓风机 18,随后经由管线 34,然后经由 25,然后经由 28,然后经由炉子 19 和最终经由管线 8。

[0081] 实施例

[0082] 实施例 1

[0083] 图 1 的流程图对应于本发明的流程图,用于用 ProII 软件进行模拟进行。

[0084] 对于基本流程图和本发明的流程图来说,注入到煅烧区入口和氧氯化区入口的气体的温度是 510°C。

[0085] 表 1 表示了经由不同的管线移动的气体混合物的流速。

[0086] 基本流程图表示了这样的情况,在其中既不进行这样的再循环,即,经由鼓风机的来自氧氯化区的流出物再循环到第二燃烧床的入口,也不进行这样的再循环,即,来自氧氯化区的流出物再循环到氧氯化区的入口(参见经由管线 20,33 和 34 移动的气体的零流速)。本发明的流程图表示了这样的情况,在其中进行了这两种再循环。

[0087]

所关注的区域	管线	基本流程图：气体流速(kg/h)	本发明的流程图：气体流速(kg/h)
第 1 燃烧床	管线 10	23629	23629
第 2 燃烧床	管线 23	27452	28030
	管线 27	2943	3521
	管线 21	880	0
	管线 20	0	880
煅烧区域	管线 14	1180	1349
	管线 12	469	1349
引入到氧氯化区中的气体	管线 8	1180	1180
	管线 34	0	1180
	管线 6	5.1	3.8
	管线 7	9	5
来自氧氯化区的流出物	管线 17	2374	2538
鼓风机	管线 33	0	2060

[0088] 表 1：在不同管线中移动的气体的流速

[0089] 在本发明的设计中，在第二燃烧床的出口处产生了 90ppm 体积的 HCl，这不同于基本设计的 78ppm 体积的 HCl。

[0090] 实施例 2

[0091] 在固定床反应器中进行测试，目的是表征在第二燃烧床中氯的存在的影响。这种测试代表了在第二燃烧床中所记录的条件。

[0092] 为此目的，将在氧化铝载体上的氯化铂催化剂（初始氯含量是 1.1 重量%）在流速为 2000Nl/kg/h 的空气氛中（带有 10000ppm 的水）和 650℃ 的温度进行测试。该测试进行 60 小时的时间。

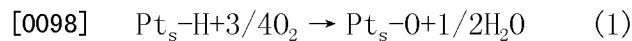
[0093] 将氯注入到该反应器中来在整个测试中产生 1.1 重量% (+/-0.2 重量%) 的稳定氯含量。

[0094] 因为铂的高成本，因此重要的是尽可能多的分散该金属相，即，提高与待转化的表面和分子接触的铂的比例。金属的比表面积（表示为每克金属的表面积）必须是最大值，目的是获得尽可能高的转化度。因此，易接近性的降低（其相当于提高了粒度或者元素粒子聚积在一起）是非常不利于反应的生产率的。因此，目标是使得制备过程中的粒度最小和保持这种高的分散度。氯以足够的量存在构成了对于这种问题的解答。

[0095] 本发明中所用的术语“易接近性”是相对于存在于催化剂中的铂的总量，待转化的供料能够接近的铂的量。易接近性的降低对应于铂的烧结 (fritting)。

[0096] 铂易接近性是通过 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 滴定来测量的。

[0097] H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 滴定的组成为 : 测量催化剂在氢气中的还原步骤之后, 反应 (1) 所消耗的氧气的体积。



[0099] 这里 Pt<sub>s</sub> 表示表面的铂原子。

[0100] 催化剂在氢气中在 450°C 还原, 然后在氢气中冷却到环境温度之后, 注入已知体积的氧气。通过色谱法跟踪氧气的消耗; 积分所产生的信号, 与总注入体积进行微分, 来确定反应 (1) 所消耗的氧气的体积。

[0101] 使用下面的关系式, 用反应 (1) 的化学当量计算系数来确定表面铂的分数, 或者易接近性:

$$[0102] \quad D = \frac{4V_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{Pt}}}{3V_M \cdot [\% \text{Pt}]}$$

[0103] 其中:

- [0104] • M<sub>Pt</sub>: 铂的摩尔质量 (195.09g/mol);
- [0105] • V<sub>M</sub>: 25°C 时气体的摩尔体积 (24400ml/mol);
- [0106] • V<sub>O<sub>2</sub></sub>: 所测量的对应于氧气消耗的体积;
- [0107] • % Pt: 铂在催化剂中的重量含量。

[0108] 图 2 表示了易接近性随着时间变化而降低, 以及因此铂更大的烧结, 而不注入氯。

[0109] 将氧氯化流出物再循环到第二燃烧床的入口能够供给氯, 并因此促进了铂的非烧结。

[0110] 这些结果表明将一部分来自氧氯化区的流出物经由鼓风机部分的再循环到燃烧床 A2 和部分的再循环到氧氯化区入口的优点。它将氯化剂供给到燃烧床 A2, 由此减少了氯的洗提。它还能够明显的减少铂的烧结, 并且作为结果, 促进了它氧氯化步骤过程中有效的再分散。



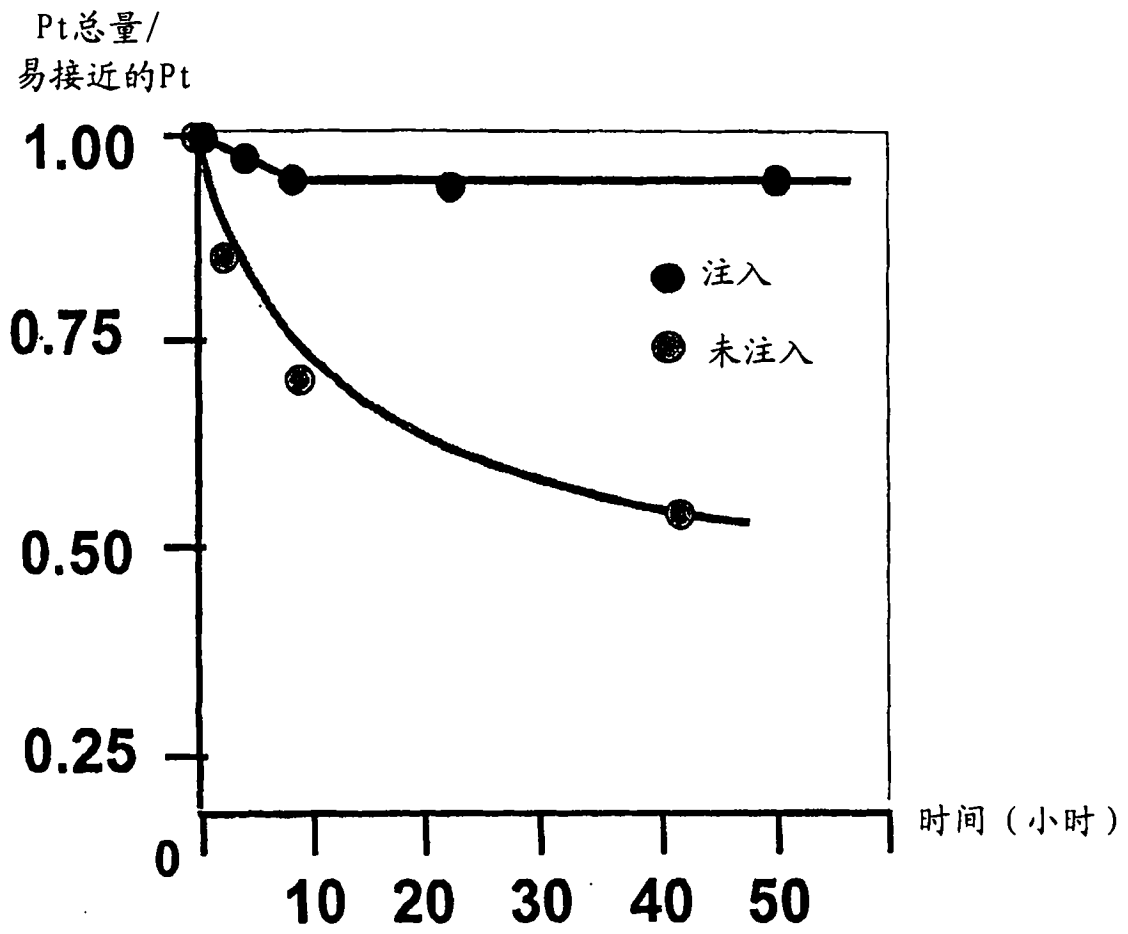


图 2