(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116457082 A
(43)申请公布日 2023.07.18

(21)申请号 202180073952.4

(22)申请日 2021.11.05

(30)优先权数据
63/110385 2020.11.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/060286 2021.11.05

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/097099 EN 2022.05.12

(71)申请人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司
地址 瑞士弗莱博格

(72)发明人 S·古达尔兹尼亚 V·西曼真科夫 B·欧拉伊沃拉 D·根特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马蔚钧 彭昶

(51)Int.Cl.
B01J 8/04(2006.01)

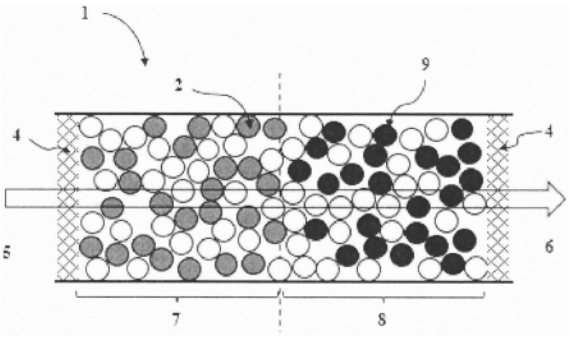
权利要求书5页 说明书22页 附图5页

(54)发明名称

用于乙烷氧化脱氢的固定床反应器系统

(57)摘要

一种用于乙烷氧化脱氢的固定床反应器系统，其包括催化剂床层，其中催化剂性能分布沿催化剂床层的长度从上游端向下游端增加。催化剂床层可包括跨一个或多个固定床反应器的一个或多个区段，其通过催化剂性能的变化来识别。催化剂性能或将乙烷转化为乙烯的能力可以通过改变稀释率、空隙率和/或35%转化温度来改变。还描述了一种用于以增加的催化剂性能装载固定床反应器的方法。



CN 116457082 A

1.一种用于将乙烷氧化脱氢(ODH)为乙烯的固定床反应器系统,其包括催化剂床层,其中催化剂性能分布从所述催化剂床层的上游端向下游端逐渐或逐步增加。

2.根据权利要求1所述的固定床反应器系统,其中所述催化剂床层包括至少两个沿催化剂床层长度串联布置的非重叠催化剂床层段,其中所述催化剂床层段通过所述催化剂性能的变化来识别,并且其中每个催化剂床层段比在前上游催化剂床层段具有更高的催化剂性能。

3.根据权利要求2所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低的35%转化温度。

4.根据权利要求3所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低1℃至20℃的35%转化温度。

5.根据权利要求4所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低2℃至10℃的35%转化温度。

6.根据权利要求2所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低的稀释率。

7.根据权利要求6所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低2%至100%的稀释率。

8.根据权利要求6所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低5%至70%的稀释率。

9.根据权利要求6所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低10%至50%的稀释率。

10.根据权利要求6所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低2%至15%的稀释率。

11.根据权利要求2所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低的空隙率。

12.根据权利要求11所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低2%至57%的空隙率。

13.根据权利要求11所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低5.0%至45%的空隙率。

14.根据权利要求11所述的固定床反应器系统,其中一个或多个催化剂床层段包含比在前催化剂床层段低10%至25%的空隙率。

15.一种将乙烷氧化脱氢(ODH)为乙烯的方法,其包括:

将包含乙烷和氧气的进料料流引入固定床反应器系统中,所述系统包括:

催化剂床层,其中ODH催化剂性能分布沿所述催化剂床层的长度从上游端向下游端增加;

在氧气存在下沿催化剂床层长度使乙烷和所述ODH催化剂接触以将至少一部分乙烷转化为乙烯;和

从非常靠近所述催化剂床层的下游端的ODH反应器中移除包含乙烯的产物料流。

16.一种降低包含至少一种混合金属氧化物催化剂的氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段内的最高反应温度的方法,所述氧化脱氢反应器包括至少一个进料料流和至少一

个出口料流，所述催化剂床层包括至少两个催化剂床层段，第一个催化剂床层段在后续催化剂床层段的上游，其中所述第一个催化剂床层段小于或等于所述催化剂床层的50体积%，所述方法包括以下中的一个或多个：

i).所述第一个催化剂床层段中的稀释率高于后续催化剂床层段中的稀释率，使得每个后续催化剂床层段中的稀释率除以所述第一个催化剂床层段中的稀释率为0.3至0.98；和

ii).所述第一个催化剂床层段中的空隙率高于后续催化剂床层段中的空隙率，使得每个后续催化剂床层段中的空隙率除以所述第一个催化剂床层段中的空隙率的比为0.3至0.98。

17.根据权利要求16所述的方法，其中所述催化剂床层包含散热颗粒。

18.根据权利要求17所述的方法，其中所述散热颗粒由惰性金属棒组成。

19.根据权利要求17所述的方法，其中所述散热颗粒由DENSTONE®99颗粒组成。

20.根据权利要求17所述的方法，其中，所述散热颗粒由SS 316组成。

21.根据权利要求17所述的方法，其中所述散热颗粒由粒度为0.5至20mm的颗粒组成。

22.根据权利要求17所述的方法，其中所述散热颗粒由粒度为0.5至15mm的颗粒组成。

23.根据权利要求17所述的方法，其中所述散热颗粒由粒度为0.5至5mm的颗粒组成。

24.根据权利要求16所述的方法，其中所述催化剂床层由粒度为0.5至20mm的颗粒组成。

25.根据权利要求16所述的方法，其中所述催化剂床层由粒度为0.5至15mm的颗粒组成。

26.根据权利要求16所述的方法，其中所述催化剂床层由粒度为0.5至5mm的颗粒组成。

27.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由粒度为0.5μm至20μm的颗粒组成。

28.根据权利要求16所述的方法，其中每个后续催化剂床层段中的稀释率除以所述第一个催化剂床层段中的稀释率为0.75至0.98。

29.根据权利要求16所述的方法，其中每个后续催化剂床层段中的稀释率除以所述第一个催化剂床层段中的稀释率为0.85至0.98。

30.根据权利要求16所述的方法，其中每个后续催化剂床层段中的空隙率除以所述第一个催化剂床层段中的空隙率的比为0.35至0.55。

31.根据权利要求16所述的方法，其中每个后续催化剂床层段中的空隙率除以所述第一个催化剂床层段中的空隙率的比为0.40至0.50。

32.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由长径比为1:1至5:1的颗粒组成。

33.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由含有至少一个通过每个颗粒的通道的颗粒组成。

34.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由圆柱体颗粒组成。

35.根据权利要求19所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由在每个圆柱体的每一端上具有高达3个凹口的颗粒组成。

36.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂由含有至少一个延

伸每个颗粒的长度的连续外部突起的颗粒组成。

37.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器包括至少两个包含至少一种混合金属氧化物催化剂的催化剂床层段，到所述氧化脱氢反应器的至少一个进料料流包含氧气和不少于20体积％的乙烷，至少一个出口料流，其包含一种或多种乙烯、乙烷、一种或多种羧酸、水和氧气。

38.根据权利要求37所述的方法，其中所述至少一个进料料流包含氧气和不少于20体积％的乙烷，并且其中所述至少一个出口料流包含乙烯、乙烷、乙酸、水和氧气。

39.根据权利要求16所述的方法，其中氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段内的最高反应温度与后续催化剂床层段中的温度之间的温差为1℃至50℃。

40.根据权利要求16所述的方法，其中氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段内的最高反应温度与后续催化剂床层段中的温度之间的温差为2℃至40℃。

41.根据权利要求16所述的方法，其中氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段内的最高反应温度与后续催化剂床层段中的温度之间的温差为5℃至20℃。

42.根据权利要求16所述的方法，其中所述最高反应温度为300℃至450℃。

43.根据权利要求16所述的方法，其中所述最高反应温度为300℃至425℃。

44.根据权利要求16所述的方法，其中所述最高反应温度为300℃至400℃。

45.根据权利要求16所述的方法，其中所述最高反应温度为310℃至350℃。

46.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器处于0.5psig至100psig的压力下。

47.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器处于15psig至50psig的压力下。

48.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器具有0.002秒至72秒的停留时间。

49.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器具有0.1秒至10秒的停留时间。

50.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器具有50h^{-1}至10,000h^{-1}的气时空速。

51.根据权利要求16所述的方法，其中所述氧化脱氢反应器具有500h^{-1}至3,000h^{-1}的气时空速。

52.根据权利要求16所述的方法，其中至少一个氧化脱氢反应器包括固定床型反应器。

53.根据权利要求16所述的方法，其中至少一个氧化脱氢反应器包括管壳式反应器设计。

54.根据权利要求16所述的方法，其中至少一个氧化脱氢反应器包括管式反应器设计。

55.根据权利要求16所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂选自以下：

i)下式的催化剂：

$Mo_aV_bTe_cNb_dPd_eO_f$

其中a、b、c、d、e和f分别为元素Mo、V、Te、Nb、Pd和O的相对原子量；并且当a＝1时，b＝0.01至1.0、c＝0.01至1.0、d＝0.01至1.0、0.00≤e≤0.10、以及f是满足所述催化剂的价态的数；

ii)下式的催化剂：

$Ni_gA_hB_iD_jO_f$

其中g是0.1至0.9，在一些情况下为0.3至0.9，在其它情况下为0.5至0.85，在一些情况下为0.6至0.8的数；h是0.04至0.9的数；i是0至0.5的数；j是0至0.5的数；以及f为满足所述催化剂的价态的数；A选自Ti、Ta、V、Nb、Hf、W、Y、Zn、Zr、Si和Al或其混合物；B选自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Sb、Sn、Bi、Pb、Tl、In、Te、Cr、Mn、Mo、Fe、Co、Cu、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Cd、Os、Ir、Au、Hg及其混合物；D选自Ca、K、Mg、Li、Na、Sr、Ba、Cs和Rb及其混合物；以及O是氧；

iii)下式的催化剂：

$Mo_aE_kG_lO_f$

其中E选自Ba、Be、Ca、Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、Te、V、W及其混合物；G选自Al、Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、V、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Ti、U及其混合物；a＝1；k为0至2；l＝0至2，条件是对于Co、Ni、Fe及其混合物，l的总值小于0.5；以及f为满足所述催化剂的价态的数；

iv)下式的催化剂：

$V_mMo_nNb_oTe_pMe_qO_f$

其中Me选自Ta、Ti、W、Hf、Zr、Sb及其混合物；m为0.1至3；n为0.5至1.5；o为0至3；p为0.001至5；q为0至2；以及f为满足所述催化剂的价态的数；和

v)下式的催化剂：

$Mo_aV_rX_sY_tZ_uM_vO_f$

其中X是Nb和Ta中的至少一个；Y是Sb和Ni中的至少一个；Z为Te、Ga、Pd、W、Bi和Al中的至少一个；M为Fe、Co、Cu、Cr、Ti、Ce、Zr、Mn、Pb、Mg、Sn、Pt、Si、La、K、Ag和In中的至少一个；a＝1.0(归一化)；r＝0.05至1.0；s＝0.001至1.0；t＝0.001至1.0；u＝0.001至0.5；v＝0.001至0.3；以及f是满足所述催化剂的价态的数。

56.根据权利要求1所述的方法，其中所述混合金属氧化物催化剂包括选自下式的混合金属氧化物：

$Mo_1V_{0.1-1}Nb_{0.1-1}Te_{0.01-0.2}X_{0-0.2}O_f$

其中X选自Pd、Sb、Ba、Al、W、Ga、Bi、Sn、Cu、Ti、Fe、Co、Ni、Cr、Zr、Ca及其氧化物和混合物，以及f为满足所述催化剂的价态的数。

57.一种在用于乙烷氧化脱氢的固定床反应器中装载催化剂床层的方法，所述固定床反应器包括上游端和下游端，所述方法包括：

制备两种或更多种催化剂床层组合物，所述催化剂床层组合物包含ODH催化剂；

确定每种催化剂床层组合物的催化剂性能；

将所述催化剂床层组合物按依序顺序以足够慢的速度分别注入固定床反应器中以允许致密和随机填充，其中具有最低催化剂性能的催化剂床层组合物注入上游端，且具有最高催化剂性能的催化剂床层组合物注入下游端；和

将注入的催化剂床层组合物固定在所述固定床反应器内以形成负载型催化剂床层；和

其中所述催化剂床层组合物形成不同的催化剂床层段，所述催化剂床层段由催化剂性能的变化和从所述上游端向所述下游端增加来识别。

58.一种在包括一根或多根管的固定床反应器中装载催化剂床层的方法，每根管具有上游端和下游端，所述方法包括：

制备两种或更多种催化剂床层组合物,所述催化剂床层组合物包含ODH催化剂;

评估每种催化剂床层组合物的催化剂性能并将所述催化剂床层组合物从最低相对催化剂性能向最高相对催化剂性能排序;

将所述催化剂床层组合物按依序顺序以足够慢的速度分别注入所述固定床反应器的一根或多根管中以允许致密和随机填充,其中具有最低催化剂性能的催化剂床层组合物注入所述上游端,且具有最高催化剂性能的催化剂床层组合物注入所述下游端;和

将注入的催化剂床层组合物固定在所述一根或多根管内;

其中所述催化剂床层组合物形成不同的催化剂床层段,所述催化剂床层段由催化剂性能的变化和从所述上游端向所述下游端增加来识别。

59.根据权利要求57或权利要求58所述的方法,其中通过确定每种催化剂床层组合物的35%转化温度,并且将具有最高相对35%转化温度的催化剂床层组合物对应于具有最低相对催化剂性能的催化剂床层组合物而排序来评估催化剂性能。

用于乙烷氧化脱氢的固定床反应器系统

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求2020年11月6日提交的美国临时申请No.63/110,385的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本说明书涉及用于将乙烷氧化脱氢(ODH)成乙烯的反应器系统。

背景技术

[0004] ODH的概念至少从1960年代后期就为人所知。从那时起,已经付出了相当大的努力来改进工艺,包括提高催化剂效率和选择率。为了使ODH成为主流商业选择,经济效益必须超过与反应的潜在热失控(thermal runway)相关的风险。当乙烷的放热转化导致催化剂床层温度快速升高,冷却机制不足以响应降低温度时,发生热失控。随着催化剂床层温度飙升,乙烷的转化率增加,导致催化剂床层温度进一步升高,这增加了乙烷的转化率,以此类推。为了使风险最小化,操作员可以选择限制反应器中的催化剂性能(capacity)和/或通过增加反应器尺寸。这些选项不符合成本效益。第一种选择降低了乙烯的收率,而第二种选择增加了建造更大反应器所带来的资本支出。本文提供一种反应器系统,其降低最高催化剂床层温度而不牺牲转化率和收率。

[0005] 发明概述

[0006] 已经发现,降低乙烷氧化脱氢过程中的固定床反应器中的最高催化剂床层温度可以通过装载催化剂床层以沿床层从上游端到下游端的长度提供催化剂性能的增加来实现。

[0007] 在第一方面,提供有一种用于将乙烷氧化脱氢(ODH)成乙烯的固定床反应器系统,包括催化剂床层,其中催化剂性能分布从催化剂床层的上游端向下游端逐渐或逐步增加。

[0008] 在附加方面,催化剂床层包括至少两个非重叠的催化剂床层段,沿催化剂床层的长度串联布置。催化剂床层段通过催化剂性能的变化来识别,除了第一个催化剂床层段之外,每个催化剂床层段具有比紧接在前的催化剂床层段更高的催化剂性能。

[0009] 可以通过确定35%的转化温度来评估将乙烷转化为乙烯的催化剂性能或能力,这取决于存在的催化剂种类和数量、催化剂在床层内被催化剂添加剂和/或散热颗粒稀释的程度以及催化剂床层内的空隙率。

[0010] 在第二方面,提供有一种用于乙烷氧化脱氢的方法,包括将包含乙烷和氧气的进料料流引入固定床反应器中以形成包含乙烯的产物料流,所述固定床反应器包括催化剂床层,所述催化剂床层的催化剂性能从上游端向下游端逐渐或逐步增加。

[0011] 在第三方面,提供有一种装载用于氧化脱氢过程的固定床反应器的催化剂床层的方法,包括:

[0012] 制备两种或更多种催化剂床层组合物,所述催化剂床层组合物包含ODH催化剂;

[0013] 确定每种催化剂床层组合物的催化剂性能;

[0014] 将催化剂床层组合物以依序顺序以足够慢的速度分别注入固定床反应器中以实

现致密且随机的填充(packing),其中具有最低催化剂性能的催化剂床层组合物注入上游端,且具有最高催化剂性能的催化剂床层组合物注入下游端;以及将注入的催化剂床层组合物固定在固定床反应器内以形成负载型催化剂床层;和

[0015] 其中催化剂床层组合物形成不同的催化剂床层段,催化剂床层段由催化剂性能的变化识别,催化剂性能从上游端向下游端增加。

[0016] 附图简述

[0017] 为了轻松识别任何特定元素或行为的论述,附图标记中的(一个或多个)最高有效数字指的是其中首次引入该元素的图号。根据本公开的实施方案的催化剂床层的示意图意在促进对不同催化剂床层装载情况的理解。本领域技术人员将理解,图中催化剂颗粒和散热颗粒的尺寸和形状是为了说明目的且颗粒未按比例绘制,并且实际上尺寸和形状各不相同。为简单起见,标记限于每个图中催化剂颗粒和散热颗粒的单个实例。

[0018] 图1图示具有均匀催化剂性能的典型催化剂床层的示意图。

[0019] 图2图示根据一个实施方案的具有逐渐增加的催化剂性能的催化剂床层的示意图。

[0020] 图3图示根据一个实施方案的具有两个区段的催化剂床层的示意图,所述两个区段具有不同的稀释率以及相同的催化剂。

[0021] 图4图示根据一个实施方案的具有两个区段的催化剂床层的示意图,所述两个区段具有不同的催化剂组成。

[0022] 图5图示根据一个实施方案的具有两个区段的催化剂床层的示意图,所述两个区段具有不同的催化剂组成。

[0023] 图6图示根据一个实施方案的具有两个区段的催化剂床层的示意图,所述两个区段具有不同的长度和不同的空隙率。

[0024] 图7图示根据一个实施方案的具有两个区段的催化剂床层的示意图,所述两个区段具有不同的催化剂组成并且被没有催化剂的区域隔开。

[0025] 图8图示根据一个实施方案的催化剂床层的示意图,其中两个连续区段与第三区段被没有催化剂的区域隔开,这些区段在空隙率或催化剂组成方面不同。

[0026] 图9图示根据一个实施方案的催化剂床层的示意图,其中容纳在第一反应器中的两个连续区段与容纳在第二反应器中的第三区段隔开,这些区段在空隙率或催化剂组成方面不同。

[0027] 图10图示实施例1至4的温度分布。

[0028] 实施方案的描述

[0029] 本文提供用于将乙烷氧化脱氢(ODH)成乙烯的反应器系统。本反应器系统的实施方案涉及沿反应器系统的催化剂床层的长度增加的催化剂性能分布。具体地,本文公开了包括催化剂床层的反应器系统,其特征在于催化剂性能从床层的上游端到下游端的增加。催化剂床层的催化剂性能沿其长度增加的布置提供了一种用于最小化上游端处催化剂床层的最高工艺温度的机制,在上游端处乙烷和氧气首次接触ODH催化剂,并且在上游端处不可控的温度尖峰(spike)的风险是最高的。

[0030] 除了在操作实施例中或其中另有说明的情况之外,在说明书和权利要求中使用的涉及成分的量、反应条件等的所有数字或表述应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因

此，除非另有相反说明，否则下列说明书和所附权利要求中列出的数值参数是可根据本公开期望获得的性质而变化的近似值。至少而非试图限制对权利要求的范围适用等同原则，应至少根据所报道的有效数字和通过应用普通舍入技术来解释各数值参数。

[0031] 定义

[0032] 如本文所用，术语“催化剂性能”是指催化剂床层将乙烷转化为乙烯的能力，并且可用于描述整个催化剂床层、单独的催化剂床层段或沿催化剂床层长度的点。催化剂性能取决于催化剂组成、稀释率和空隙率。

[0033] 如本文所用，术语“催化剂床层”是指由催化剂颗粒和散热颗粒(如果存在)占据的一个或多个区域的体积，并且包括这些颗粒之间的空间。区域意在表示沿反应器系统的长度具有起点和终点。

[0034] 如本文所用，术语“催化剂床层长度”是指催化剂床层的长度，从上游端开始(在上游端处乙烷和氧气首次接触ODH催化剂)并且在下游端终止(在下游端处形成最终产物料流)并通过乙烷和氧气可接触活性ODH催化剂的点并且不包括没有催化剂的区域。例如，在多反应器系统中，催化剂床层长度旨在包括从第一反应器中的第一个催化剂床层段的上游端到串联的最后一个反应器中的最后一个催化剂床层段的下游端的整个长度但不包括没有催化剂的居间区段。此外，对于具有由没有ODH催化剂的区域隔开的多个催化剂床层段的单一反应器系统，催化剂床层长度旨在涵盖从第一个催化剂床层段的上游端到最后一个催化剂床层段的下游端，但不包括没有ODH催化剂的居间区段。

[0035] 如本文所用，术语“催化剂床层段”是指催化剂床层内的区段或区域，其可通过与相邻催化剂床层段相关的催化剂性能的变化来识别。相邻催化剂床层段可以是连续的，其中它们共享公共边界，或者可以被没有催化剂的区域隔开。共享公共边界的相邻催化剂床层段通常不重叠，尽管在催化剂床层的装载和沉降过程中，来自每个区段的催化剂颗粒的一些渗透物可能超出边界落入相邻区段。催化剂床层段包括均匀分布的催化剂床层组合物，该组合物包括具有相似尺寸和组成的催化剂颗粒和散热颗粒(如果存在)，且因此包括均匀的稀释率和均匀的空隙率。

[0036] 如本文所用，术语“催化剂颗粒”是指装载到催化剂床层中并含有活性ODH催化剂的颗粒，并且包括(如果存在)任何催化剂添加剂，包括但不限于粘合剂、载体(supports)和载体(carriers)。制备用于ODH工艺的催化剂颗粒落在本领域技术人员的专业知识范畴内。

[0037] 如本文所用，术语“转化率”是指进料中乙烷碳原子转化为含碳产物的百分比，并且可以根据以下公式计算：

[0038] $$\text{转化率 (\%)} = \frac{\dfrac{\text{转化的 } C_2H_6 \text{ 的净质量流量}\ (g\ C_2H_6/min)}{C_2H_6 \text{ 的分子量}\ (g\ C_2H_6/mol\ C_2H_6)}}{\dfrac{\text{进料 } C_2H_6 \text{ 的质量流量}\ (g\ C_2H_6\ min)}{C_2H_6 \text{ 的分子量}\ (g\ C_2H_6 \cdot mol\ C_2H_6)}} \times 100$$

[0039] 其中转化的C_2H_6的净质量流量是指并且等于产物料流中C_2H_6的质量流量减进料料流中C_2H_6的质量流量。

[0040] 如本文所用，术语“稀释率”是指催化剂在整个催化剂床层或单独的催化剂床层段中被散热颗粒和催化剂添加剂如粘合剂和载体(carriers和supports)稀释的程度。稀释率根据以下公式计算：

[0041] $$\text{稀释率} = \frac{\text{催化剂床层的质量}-\text{催化剂的质量}}{\text{催化剂床层的质量}}$$

[0042] 如本文所用，术语“可燃性范围(envelope)”是指限定燃料(例如乙烷)、氧气和除热稀释剂气体的混合物的可燃性区域的范围。

[0043] 如本文所用，术语“气时空速”是指在标准条件下(即0℃，1巴)，气体的体积流量与催化剂床层中活性相的体积的比率，其中气体包括反应气体物类和任选的除热稀释剂气体。

[0044] 如本文所用，术语“散热颗粒”是指可以在催化剂床层或一个或多个催化剂床层段内使用的惰性非催化颗粒以通过提高从催化剂床层或催化剂床层段直接到反应器壁的径向传热的速率来改善冷却均匀性和减少热点。与催化剂颗粒相比，散热颗粒具有相同或更高的导热率。

[0045] 如本文所用，术语“除热稀释剂气体”是指稀释料流并且可以从料流中除去热量的气体。

[0046] 如本文所用，术语“惰性金属棒”是指非催化活性金属棒，其形状为大致圆柱体，具有小于反应器内径的至少一个维度。惰性金属棒可包括热管。惰性金属棒可以具有翅片。

[0047] 如本文所用，“ODH催化剂”是指在氧气存在下催化乙烷转化为乙烯的催化剂。该术语旨在涵盖催化剂合成的最终产物，在催化剂添加剂之前并且不包括催化剂添加剂，包括但不限于粘合剂和载体(carriers和supports)。催化剂包括本领域已知的所有ODH催化剂，特别是如本文所述的混合金属氧化物催化剂。除非另有说明，提及“(一种或多种)催化剂”意在表示(一种或多种)ODH催化剂。提及ODH催化剂还可以包括不同ODH催化剂(或催化剂物类)的混合物，它们都能够在氧气存在下将乙烷转化为乙烯。当提及具有特定经验式的催化剂时，可以使用术语“催化剂物类”。

[0048] 如本文所用，术语“催化剂性能分布”是指催化剂性能沿催化剂床层的长度的变化。

[0049] 如本文所用，术语“空隙率”是指催化剂床层内部未被催化剂颗粒或散热颗粒占据的空隙空间或惰性空间的体积除以催化剂床层的总体积。整个催化剂床层或整个催化剂床层的单独区段可被描述为具有空隙率。

[0050] 如本文所用，术语“停留时间”是指物质在体积中流过该体积花费多少时间的量度。

[0051] 如本文所用，术语“重时空速”是指气体质量流量与催化剂床层的活性相质量的比率，其中气体包括反应气体物类和任选的除热稀释剂气体。

[0052] 固定床反应器系统

[0053] 乙烷的ODH包括在一个或多个ODH反应器中将乙烷和氧气的混合物与一种或多种混合金属氧化物催化剂在促进乙烷氧化转化为乙烯的条件下接触，并且可以使用多种反应器类型进行，包括常规固定床反应器、管壳式反应器和管式反应器。图1显示了ODH反应器的催化剂床层1，其具有均匀分布的相似数量的相似尺寸的催化剂颗粒2(深灰色圆圈)和散热

颗粒3(浅灰色圆圈),两侧每一侧面为没有催化剂颗粒的区域4(阴影线)。催化剂颗粒2和散热颗粒3被反应器或管的侧面和区域4固定并包含。在乙烷的ODH工艺中,乙烷和氧气(由空心箭头表示)在反应器或管的上游端5处引入并通过其中发生转化的催化剂床层1,并且产物或出口料流在反应器或管的下游端6处移除。在管式反应器中,催化剂床层包含在单根管(反应器)内,而在管壳式反应器中,催化剂床层穿过多根管被包含,这些管被包封在壳中,而冷却剂在管之间流动。

[0054] 设计适合与本文公开的反应器系统一起使用的固定床反应器可以遵循这种类型的反应器的已知技术。本领域技术人员会知道在形状和尺寸、反应物的输入、产物的输出、温度和压力控制以及用于固定催化剂的装置方面需要哪些特征。虽然已知用于乙烷的ODH,但流化床与本公开不相关。

[0055] 最高工艺温度

[0056] 乙烷的ODH产生热量,其中在上游端处乙烷和氧气首次与催化剂接触,通常在催化剂床层内显示出最高的温度尖峰。沿床层的长度向下移动伴随着催化剂床层温度的降低,其趋于稳定到一致的温度(等温线)。最高工艺温度通常出现在催化剂床层长度的前10%至40%内,这取决于流量和/或流速。从催化剂床层的中心到反应器的壁可存在温度梯度或温差。反应器壁的温度类似于反应器周围的冷却剂的温度,并且当存在较大的温度梯度时,考验冷却剂从反应器中除去热量的能力。温度梯度越大,热失控的风险就越大。本公开的一个目的是通过最小化温差来最小化热失控的风险。

[0057] ODH反应器系统被设计有冷却机制以提取热量并允许在操作过程中维持稳态或近稳态的催化剂床层温度。但是,仍然存在温度尖峰可能会超过冷却性能的风险,从而导致热失控。为了避免这种风险,考虑到装载到反应器中的催化剂的量,操作员可以选择减少进料中乙烷和氧气中的一者或两者的量。效果是随着较少乙烷被转化而降低催化剂性能,且因此产生的热量也较少。不幸的是,这也降低了乙烯的收率,从而降低了成本效益。使用相似起始量乙烷以达到相同收率的更大反应器理论上风险较低,因为由于体积更大,进料会更稀,但资本支出和停机时间可能过多。或者,可以使用较少的相同催化剂或使用活性较低的催化剂重新装载反应器,但效果仍然相同。活性越低,收率越低。

[0058] 在上述关于图1的设置中,并且即使乙烷转化率从上游端向下游端降低,但催化剂性能或将乙烷转化为乙烯的能力沿反应器的长度将相对恒定,因为具有相似尺寸的催化剂颗粒和具有相似尺寸的散热颗粒的均匀分布,催化剂颗粒均含有相似量的相同催化剂。具有均匀分布的催化剂颗粒和散热颗粒的催化剂性能分布沿催化剂床层的长度将是恒定的或相对恒定的。

[0059] 本公开的实施方案涉及用于将乙烷氧化脱氢成乙烯的固定床反应器系统,其包括包含ODH催化剂的催化剂床层,其中催化剂性能沿催化剂床层的长度增加。在一些实施方案中,催化剂性能从催化剂床层的上游端到下游端逐渐增加。在另一个实施方案中,催化剂性能以一种或多种步长(step)进行增加。催化剂性能沿催化剂床层长度的变化,或催化剂性能分布,随装载设计或催化剂颗粒如何装载和填充到床层中的变化而变化。反应器系统可包括单个反应器或多个反应器。

[0060] 催化剂

[0061] 为了改变催化剂床层的催化剂性能,用户可以改变存在的催化剂量,或者通过改

变催化剂的组成。改变这个量很简单。改变组成需要改变构成催化剂的催化剂物类。对于包含单一物类的催化剂，它可能涉及用具有不同活性的不同催化剂物类进行的简单取代，或者它可能涉及添加一种或多种附加的催化剂物类以形成具有多种物类的催化剂。对于包含两种或更多种催化剂物类的混合物的催化剂，其可涉及调节存在于混合物中的每种物类的贡献、从混合物中除去特定物类或添加先前不存在的催化剂物类。

[0062] 具有不同经验式的催化剂物类在相同条件下可具有不同的转化率。可以通过确定具有35％的乙烷转化率时的温度来完成对不同催化剂对于它们将乙烷转化为乙烯的能力的比较。35％转化率的确定可以通过以下步骤进行：将待测试的催化剂装载到反应器中，在典型的ODH操作条件下使包含乙烷和氧气的进料通过催化剂以形成产物料流，并识别35％的乙烷转化为产物时的温度。装载大型、商业规模的反应器，特别是具有1000根管的管壳式反应器，是耗时的，并且为了确定催化剂的35％转化温度的目的，在经济上是不可行的。小型反应器或微反应器单元(MRU)是在不同催化剂物类之间确定和比较35％转化温度的理想选择。催化剂物类之间的比较需要以相似体积装载相似数量、尺寸和形状的催化剂物类，并使用相同的ODH操作条件(例如进料组成、压力、流量)进行测试。下面描述了详细的MRU设置，其可用于评估单独的催化剂物类、一种或多种催化剂物类的混合物、催化剂颗粒或催化剂床层或催化剂床层段(催化剂床层组成)的代表性样品的35％转化温度。

[0063] 与具有较高35％转化温度的催化剂相比，具有较低35％转化温度的催化剂具有更高的将乙烷转化为乙烯的能力。当比较两个不同的催化剂床层时，每个催化剂床层具有均匀分布不同的催化剂，但具有相同或几乎相同的稀释率和空隙率，具有最低35％转化温度的催化剂的催化剂床层将具有更高的催化剂性能。

[0064] 稀释率

[0065] 可以通过将催化剂与催化剂添加剂例如载体和/或粘合剂组合以形成催化剂颗粒来在催化剂床层中稀释催化剂。此外，催化剂床层可以不仅填充有催化剂或催化剂颗粒，而且还填充有散热颗粒。稀释率，即用催化剂添加剂和散热颗粒中的一者或两者稀释催化剂的程度，影响催化剂性能。稀释率通过将散热颗粒和催化剂添加剂(例如载体、粘合剂)的总质量除以催化剂床层的总质量(催化剂的质量和散热颗粒和催化剂添加剂的总质量)来计算。改变催化剂床层的稀释率可涉及改变床层中存在的催化剂相对于散热颗粒的量和改变催化剂添加剂相对于形成催化剂颗粒的催化剂的量中的一者或两者。

[0066] 适用于本文公开的固定床反应器系统的稀释率理论上可以为0.0至约0.95。然而，除了一些例外，大多数催化剂物类将需要粘合剂以保持结构特性。粘合剂的最小量通常为包含粘合剂的完整催化剂的约5重量％，在床层中不存在散热颗粒的情况下，稀释率为0.05。

[0067] 散热颗粒的实例包括例如DENSTONE® 99(Saint-Gobain Ceramics&Plastics，Inc.)氧化铝颗粒、或SS 316颗粒、或可插入以在催化剂床层中产生惰性空间的惰性金属棒。惰性非催化散热颗粒的用途可以为在一个或多个ODH反应器中使用。散热颗粒可存在于催化剂床层内并包括一种或多种非催化惰性微粒，其熔点比反应的温度控制上限高至少约50℃，在一些实施方案中比反应的温度控制上限高至少约250℃，在进一步的实施方案中，比反应的温度控制上限高至少约500℃。散热颗粒可以具有约0.5至约15mm，在一些实施方案中约0.5至约7.5mm，在一些实施方案中约1.0至约5.0mm的粒度。散热颗粒在反应

温度控制限度内可具有大于约30W/mK(瓦特/米开尔文)的热导率。在一些实施方案中,散热颗粒是在反应温度控制限度内具有大于约50W/mK(瓦特/米开尔文)的导热率的金属合金和化合物。可以在这些实施方案中使用的合适金属的非限制性实例包括但不限于银、铜、金、铝、钢、不锈钢、钼和钨。散热颗粒可以以基于整个床层的重量计的约5至约95重量%、在一些实施方案中约30至约70重量%、在其它实施方案中约45至约60重量%的量添加到床层中。这些颗粒用于通过将热量直接传递到反应器壁来潜在地改善冷却均匀性和减少床层中的热点。散热颗粒可以任选地与形成催化剂颗粒中的催化剂一起压制或挤出。

[0068] 降低催化剂床层中的稀释率具有增加催化剂性能的效果。当比较两个不同的催化剂床层时,每个催化剂床层具有均匀分布的相同催化剂和相同或几乎相同的空隙率,具有较低稀释率的催化剂床层将具有较高的催化剂性能。

[0069] 空隙率

[0070] 用催化剂颗粒和可能的散热颗粒填充催化剂床层在颗粒之间产生空间或空隙率。可以通过改变催化剂颗粒和/或散热颗粒的尺寸和形状来改变空隙率。例如,较大的颗粒产生更多的空隙空间。此外,环形催化剂颗粒比具有相似直径和厚度的圆盘具有更高的空隙率。确定空隙率落在本领域技术人员的能力范围内。测量空隙率的方法选择并不重要,只要在比较催化剂床层组成时使用相同的方法即可。

[0071] 可以使用催化剂床层中每种组分的尺寸、形状和量通过计算来确定空隙率。当颗粒的尺寸和形状已知并假设随机填充时,软件程序可用于计算空隙率。空隙率也可以通过在室温和大气压下将催化剂床层的样品分配到容器中至容器的满容量,然后用低粘度流体填充容器来测量。然后可以通过将填充容器所需的低粘度流体的量除以容器的体积来确定空隙率。对于不会以显著程度进入催化剂床层组分(被吸收到孔隙中)或溶解催化剂床层组分的低粘度流体的选择落在本领域技术人员的专业知识范畴内。合适的实例包括但不限于油(用于吸湿催化剂床层组分)和水(用于疏水催化剂床层组分)。应给与低粘度流体在整个材料中扩散并让气泡离开床层的时间,通常为15分钟左右。重要的是催化剂床层填充容器以模拟反应器内的装载和填充。可以使用任何尺寸的容器,只要该尺寸确实允许类似于反应器的填充。例如,如果要将催化剂床层装入内径为0.5”的反应器管中,则内径为0.5”的圆柱体容器可以是理想选择。圆柱体的理想长度为6”或更长。

[0072] 在本公开的一些实施方案中,空隙率为0.30至0.70。在本公开的一些实施方案中,空隙率为0.30至0.60。在本公开的一些实施方案中,空隙率为0.40至0.50。

[0073] 通过改变空隙率,操作员减少每固定体积催化剂床层的催化剂表面积。作用是减少催化剂表面上的活性位点数量,其中发生大部分的乙烷转化为乙烯,从而降低催化剂性能。当比较两个不同的催化剂床层时,每个催化剂床层具有均匀分布的相似催化剂颗粒和相似的稀释率,但具有不同的空隙率,具有较低空隙率的催化剂床层将具有较高的催化剂性能。

[0074] 逐渐增加

[0075] 图2图示催化剂床层1,其中稀释率沿催化剂床层的长度逐渐减小。如图2所示,热稀释颗粒3的频次逐渐降低,而催化剂颗粒2的频次沿床层从上游端5向下游端6增加。作用是增加从上游端到下游端的催化剂性能。

[0076] 在本公开的一些实施方案中,由于稀释率逐渐降低,催化剂性能沿催化剂床层的

长度逐渐增加。

[0077] 还预期提供其中35％转化温度从上游端向下游端逐渐增加的催化剂床层。可以通过使用催化剂颗粒的混合物逐渐增加35％转化温度，每个催化剂颗粒具有不同的35％转化温度。具有较高35％转化温度的催化剂颗粒的频次可以从上游端向下游端降低，而具有较低35％转化温度的催化剂颗粒的频次可以增加。催化剂床层段的35％转化温度是沿催化剂床层段长度的每个点处的不同催化剂颗粒类型的35％转化温度的平均值，以重量分数计。

[0078] 在本公开的一些实施方案中，由于催化剂颗粒的35％转化温度逐渐降低，催化剂性能沿催化剂床层的长度逐渐增加。

[0079] 还预期提供其中空隙率从上游端向下游端逐渐降低的催化剂床层。可以通过使用催化剂颗粒的混合物逐渐降低空隙率，每个催化剂颗粒具有不同的尺寸和/或形状。填充较不紧密而产生更多的空隙空间的催化剂颗粒的频次可从上游端向下游端降低，而填充更紧密的催化剂颗粒的频次可增加。

[0080] 在本公开的一些实施方案中，由于空隙率逐渐降低，催化剂性能沿催化剂床层的长度逐渐增加。

[0081] 催化剂性能步长

[0082] 管壳式反应器可包含数千根管，在其中装载催化剂床层，其中催化剂性能沿每根管的长度逐渐增加，虽然可行且可能有益，但在逻辑上是困难且昂贵的。开发一种以成本有效的方式装载具有增加的催化剂性能分布的数千根管的方法将是有益的。然而实际来讲，将催化剂床层分成具有不同均匀催化剂性能的区段可能更简单且更具成本效益，其中第一个上游区段之后是一个或多个后续区段，每个区段具有上游端和下游端，以最后一个下游区段终止。除了第一个上游区段和最后一个下游区段之外，每个区段可以是相对于相邻区段的上游区段或下游区段。例如，在四段式催化剂床层中，第二个区段是第一个上游区段的下游区段和第三个区段的上游区段，并且第三个区段是第二个区段的下游区段和最后一个下游区段的上游区段。这些区段可以是连续的或被没有催化剂的区域隔开。

[0083] 在一些实施方案中，催化剂床层包括沿催化剂床层长度串联布置的至少两个非重叠的催化剂床层段，每个催化剂床层段具有上游端和下游端，其中第一个上游催化剂床层段之后是一个或多个下游区段，最后一个催化剂床层段在催化剂床层的下游端处终止，并且其中催化剂床层段通过催化剂性能的变化来识别，其中每个催化剂床层段具有比在前的上游催化剂床层段更高的催化剂性能。

[0084] 图3是容纳在单个反应器内并包括上游区段7和下游区段8(用括号表示)的催化剂床层1的示意图。这些区段是连续的，其中催化剂性能的变化由虚线表示。每个区段跨越催化剂床层长度的大约一半并且填充有相似总数的相似尺寸的催化剂颗粒和散热颗粒。上游区段7中的稀释率高于下游区段8中的稀释率，这是因为在该区段中与催化剂颗粒2相比存在更多数量的散热颗粒3。上游区段7中的催化剂性能低于下游区段8中的催化剂性能。

[0085] 在本公开的一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括低于在前催化剂床层段的稀释率。

[0086] 在本公开的一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括比在前催化剂床层段低的稀释率，其中催化剂床层段包含相似量的相同催化剂。

[0087] 催化剂床层段的稀释率可以为0(其中没有散热颗粒或催化剂添加剂)至0.95(其

中散热颗粒和催化剂添加剂占催化剂床层段的95质量%)。只用催化剂填充床层虽然可以,但在技术上可能会受到限制。优选地,催化剂床层段的稀释率为0.30至0.9,更优选0.50至0.80。

[0088] 在本公开的一些实施方案中,反应器系统包括一个或多个具有0.00至0.95的稀释率的催化剂床层段。

[0089] 在本公开的一些实施方案中,反应器系统包括一个或多个具有0.30至0.90的稀释率的催化剂床层段。

[0090] 在本公开的一些实施方案中,反应器系统包括一个或多个具有0.50至0.80的稀释率的催化剂床层段。

[0091] 预计随着催化剂床层段之间稀释率的较大差异,将对最高工艺温度产生相应的较大影响,并进而对温差产生较大影响。当稀释率为0.75的上游催化剂床层段之后是稀释率为0(无散热颗粒)的下游催化剂床层段时将发生最大影响,降低了100%。预期即使是很小的差异也可能被证明是有益的,包括低至2%的差异。

[0092] 在一些实施方案中,一个或多个催化剂床层段包括比在前区段低2%至100%的稀释率。

[0093] 在一些实施方案中,一个或多个催化剂床层段包括比在前区段低5%至70%的稀释率。

[0094] 在一些实施方案中,一个或多个催化剂床层段包括比在前区段低10%至50%的稀释率。

[0095] 35%转化温度

[0096] 图4是容纳在单个反应器内并包括上游区段7和下游区段8的催化剂床层1的示意图。这些区段是连续的,其中催化剂性能的变化由虚线表示。这些区段具有相似的尺寸,每个区段填充有相似总数的催化剂颗粒和散热颗粒并且覆盖床层长度的大约一半。上游区段7中的35%转化温度高于下游区段8中的35%转化温度,这是因为存在比催化剂颗粒2具有更低35%转化温度的更强的催化剂颗粒9(黑色圆圈)。包含催化剂颗粒2和更强的催化剂颗粒9的混合物的下游区段8中的35%转化温度平均低于其中催化剂颗粒完全是催化剂颗粒2的上游区段7中的35%转化温度。采用这种装载设计,下游区段8包括更高的催化剂性能。

[0097] 在本公开的一些实施方案中,一个或多个催化剂床层段包括比在前催化剂床层段低的35%转化温度。

[0098] 在本公开的一些实施方案中,一个或多个催化剂床层段包含具有比在前催化剂床层段中的催化剂低的35%转化温度的催化剂,其中催化剂床层段具有相似的稀释率和空隙率。

[0099] 在一些实施方案中,反应器系统由上游床层段和下游床层段组成,上游床层段和下游床层段具有相似的稀释率和空隙率,并且其中下游床层段中的催化剂具有比上游床层段中的催化剂高的35%转化温度。

[0100] 在一些实施方案中,反应器系统由上游床层段和下游床层段组成,上游床层段和下游床层段具有相似的稀释率和空隙率,并且其中下游床层段中的催化剂具有比上游床层段中的催化剂高的35%转化温度,并且其中上游床层段和下游床层段中的一者或两者中的催化剂包括两种或更多种催化剂物类。

[0101] 图5是容纳在单个反应器内并包括上游区段7和下游区段8的催化剂床层1的示意图。这些区段是连续的，其中催化剂性能的变化由虚线表示。这些区段具有相似的尺寸，每个区段填充有相似数量的每体积的催化剂颗粒和散热颗粒并且覆盖床层长度的大约一半。上游区段7中的35％转化温度高于下游区段8中的35％转化温度，这是因为存在比催化剂颗粒2具有更低的35％转化温度的更强的催化剂颗粒9(黑色圆圈)。采用这种装载设计，下游区段8包括更高的催化剂性能。上游区段7和下游区段8可以具有不同的尺寸，使得床层的部分长度在两个区段之间分开不均。

[0102] 在一些实施方案中，反应器系统由上游床层段和下游床层段组成，上游床层段和下游床层段具有相似的稀释率和空隙率，并且其中：

[0103] 下游床层段中的催化剂具有比上游床层段中的催化剂高的35％转化温度；

[0104] 其中上游床层段和下游床层段中的一者或两者中的催化剂包括两种或更多种催化剂物类；和

[0105] 上游床层段和下游床层段占催化剂床层长度的0.2至0.8。

[0106] 图6是容纳在单个反应器内并包括上游区段7和下游区段8的催化剂床层1的示意图。这些区段是连续的，其中催化剂性能的变化由虚线表示。这些区段的尺寸不相等，其中上游区段7跨越催化剂床层长度的大约前三分之一，而下游区段8跨越催化剂床层长度的后三分之二。上游区段77包括尺寸比下游区段8中的催化剂颗粒和散热粒度更大的催化剂颗粒和散热颗粒。此外，下游区段8的催化剂颗粒和散热颗粒不仅更小而且包括多种尺寸。结果，下游区段8被更紧密地填充并且包括小得多的空隙率。每体积的催化剂量和区段的稀释率相似，因此下游区段8的催化剂性能比上游区段7高。

[0107] 在本公开的一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括比在前催化剂床层段低的空隙率。

[0108] 在一些实施方案中，反应器系统由上游床层段和下游床层段组成，上游床层段和下游床层段具有相似类型和量的催化剂以及相似的稀释率和空隙率，并且其中上游区段的空隙率比下游区段高。

[0109] 与稀释率类似，预计催化剂床层段之间空隙率的较大差异将对最高工艺温度和温差具有更显著的影响。当具有0.7的最大空隙率的上游催化剂床层段之后是具有0.3的最低可行空隙率的下游催化剂床层段时，将发生最大的影响，降低了57.1％。预期即使是很小的差异也可被证明是有益的，包括低至2.0％的差异。在一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括比在前区段低2.0％至57％的空隙率。

[0110] 在本公开的一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括比在前催化剂床层段低5.0％至45％的空隙率。

[0111] 在本公开的一些实施方案中，一个或多个催化剂床层段包括比在前催化剂床层段低10％至25％的空隙率。

[0112] 催化剂床层段可以被没有催化剂的区域隔开。图7和图8是容纳在单个反应器内的催化剂床层的示意图。在图7中具有一个上游区段7和一个下游区段8，并且在图8中具有一个附加的中间区段10，其两侧是上游区段7和下游区段8。在图7中，没有催化剂的居间区域11将这两个区段隔开，而在图8中，居间区域11将上游区段7与中间区段10隔开。居间区域11类似于区域4，因为它们可以通过固定组分防止在操作过程中移动来为催化剂床层段提供

支撑。居间区域可以是任何允许进料和产物气体通过反应器通行、从一个床层段传递到下一个床层段的材料。居间区域的实例包括但不限于散热颗粒的区段、隔板、静态混合器或防止催化剂颗粒和散热颗粒在区段之间通过的任何材料或结构。例如，在垂直取向的反应器中，隔板具有孔，其直径太小以致催化剂颗粒无法通过，防止催化剂颗粒落入下区段，同时允许工艺气体通过。选择居间区域的合适材料或设计落在本领域技术人员的知识范畴内。

[0113] 催化剂床层可包括跨一个或多个反应器分布的催化剂床层段，每个反应器包括一个或多个催化剂床层段。图9是跨两个反应器(由虚线框表示)分布的催化剂床层的示意图，其中第一反应器12包括两个催化剂床层段，上游区段7和中间区段10，并且第二反应器13包括下游区段8。在这种情况下，中间区段10通过第一和第二反应器之间的连接与下游区段8隔开。图9中的区段是串联的，其中上游区段7由于比中间区段10更大的空隙率而具有最低的催化剂性能，中间区段10具有中等催化剂性能。下游区段8具有最高的催化剂性能，因为它包括与中间区段10相似的空隙率和更强的催化剂颗粒9。

[0114] 在一些实施方案中，反应器系统包括跨两个或更多个反应器分布的两个或更多个催化剂床层段。

[0115] 在一些实施方案中，反应器系统包括两个或更多个催化剂床层段，其中催化剂床层段包括不同的催化剂。

[0116] 制备固定床反应器的方法

[0117] 用固定床装载反应器落在本领域技术人员的知识范畴内。操作员通常选择特定类型、尺寸和形状的催化剂颗粒，包括催化剂颗粒是否包括催化剂添加剂，以及散热颗粒的类型、尺寸和数量。在装载之前，通过混合所有组分以促进均匀分布来制备催化剂床层组合物。通常，用于ODH的固定床反应器是垂直取向的，并且催化剂床层组合物被简单地用手或通过使用机器人装置在足够慢以允许密集填充的速度下注入管壳式反应器的一根或多根管中。允许催化剂床层组分——催化剂颗粒和散热颗粒——自然沉降。结果是固定床反应器具有催化剂颗粒和散热颗粒均匀分布的催化剂床层，催化剂床层具有均匀的催化剂性能。以这种方式装载反应器的专业知识是常见的。

[0118] 本文提供一种用于在固定床反应器中装载催化剂床层的方法，其中催化剂床层包括一个或多个非重叠区段，从催化剂床层的上游端到下游端按增加催化剂性能的顺序依序排列。

[0119] 本发明提供一种在乙烷氧化脱氢的固定床反应器中装载催化剂床层的方法，所述固定床反应器包括上游端和下游端，所述方法包括：

[0120] 制备两种或更多种催化剂床层组合物，所述催化剂床层组合物包含ODH催化剂；

[0121] 确定每种催化剂床层组合物的催化剂性能；

[0122] 将催化剂床层组合物以依序顺序在足够慢以允许致密和随机填充的速度下分别注入固定床反应器中，其中具有最低催化剂性能的催化剂床层组合物注入上游端，且具有最高催化剂性能的催化剂床层组合物注入下游端；和

[0123] 将注入的催化剂床层组合物固定在固定床反应器内以形成负载型催化剂床层；和

[0124] 其中催化剂床层组合物形成不同的催化剂床层段，催化剂床层段由催化剂性能的变化且从上游端向下游端增加来识别。

[0125] 本文提供了一种用于在包括一根或多根管的固定床反应器中装载催化剂床层的

方法,每根管具有上游端和下游端,所述方法包括:

[0126] 制备两种或更多种催化剂床层组合物,所述催化剂床层组合物包含ODH催化剂;

[0127] 评估每种催化剂床层组合物的催化剂性能并将催化剂床层组合物从最低相对催化剂性能向最高相对催化剂性能排序;

[0128] 将催化剂床层组合物以依序顺序在足够慢以允许致密和随机填充的速度下分别注入固定床反应器的一根或多根管中,其中具有最低催化剂性能的催化剂床层组合物注入上游端,且具有最高催化剂性能的催化剂床层组合物注入下游端;和

[0129] 将注入的催化剂床层组合物固定在一根或多根管内;

[0130] 其中催化剂床层组合物形成不同的催化剂床层段,催化剂床层段由催化剂性能的变化和从上游端向下游端增加来识别。

[0131] 催化剂床层组合物的制备落在本领域技术人员的知识范畴内。为了设计具有一个或多个具有不同催化剂性能的区段的固定床反应器,操作员可以改变催化剂组成、稀释率和/或空隙率的相关因素。为了评估催化剂床层组合物的催化剂性能差异,操作员可以考虑比较性质并预测哪种组合物将具有更高的催化剂性能。如果其中两个因素相同,这可能很简单。例如,显然具有相同催化剂组成和稀释率但空隙率大不相同的催化剂床层组合物在催化剂性能方面将不同,其中具有最小空隙率的催化剂床层组合物具有更大的催化剂性能。预测可能很简单,特别是如果差异在一个相关因素中很显著时。然而,当两个或更多个因素不同时,预测可能可靠也可能不可靠。优选将催化剂床层组合物的相对35%转化温度作为整体进行比较。

[0132] 在本公开的一些实施方案中,催化剂性能通过按相对35%转化温度对催化剂床层组合物排序来评估,其中最高相对35%转化温度对应于具有最低相对催化剂性能的催化剂床层组合物。

[0133] 评估催化剂床层组合物的35%转化温度可涉及用催化剂床层组合物的样品装载微型反应器单元,并使进料料流通过反应器,同时监测反应器内的温度和乙烷的转化率。对于特定的催化剂床层组成,不同的工艺条件,例如进料组成、压力和流量,可产生不同的35%转化温度值。"相对"催化剂性能是指实际的35%转化温度,虽然相关,但对于比较两种或更多种催化剂床层组合物来说并不是必需的。更重要的是比较每种组合物相对于其它组合物的35%转化温度,以便可以建立排序。

[0134] MRU可包括由不锈钢管(例如SWAGELOK®管)制成的反应器管,其尺寸允许催化剂床层组合物的填充,这将反应用于ODH工艺的催化剂床层组合物旨在装载在其中的固定床反应器中的填充。理想情况下,MRU反应器管与目标固定床反应器的一根或多根管具有相同的内径和外径。MRU管的长度虽然不是必需的,但应该足够长以允许稳态操作。6英寸至3英尺的长度可以是理想的。可移动的或多点热电偶(例如6-点WIKA Instruments Ltd.K型热电偶)可插入贯通MRU反应器管并用于测量和控制催化剂床层内的温度。室温不锈钢冷凝器可位于MRU反应器管之后以收集水和乙酸冷凝物。可将气体产物流导向气相色谱仪(例如,GC;Agilent 6890N气相色谱仪,使用Chrom Perfect-Analysis,版本6.1.10进行数据评估)以通过测量存在于产物料流中的不同化学物类的水平来监测转化率和选择率。

[0135] 催化剂床层组合物的样品通过将组合物缓慢装载(以确保致密填充)到MRU反应器管中来单独测试。可将包含乙烷和氧气以及可能的惰性稀释剂的预混合进料气体在标准流

量和压力条件下进料至反应器。进料组成和标准化条件可由操作员选择以接近典型ODH工艺的条件，并且必须相同以测试所有催化剂床层组合物，以便正确评估“相对”35％转化温度。典型的进料组成可包括20摩尔％乙烷、10摩尔％氧气和70摩尔％惰性稀释剂(例如氮气)。压力可以是环境压力并且流量可以在2.0至3.5h-1的WHSV下保持稳定。可以控制温度并逐渐升高，同时监测乙烷的转化率。35％转化温度是稳态操作过程中35％转化时的温度。

[0136] 如本文所述装载固定床反应器允许在稳态操作条件下控制或限制最高工艺温度的方法。ODH工艺的冷却系统通常是相对于过程等温线设计的，其中接近等温线的温度容易控制。与较小直径的管相比，其中管具有较大直径的管壳式反应器具有增加乙烯收率的潜力。然而，较大的管增加催化剂床层内核(温度最高的地方)和管壁之间的温差。冷却剂温度接近等温线温度并接近管壁温度，温度尖峰或其中催化剂床层温超过等温线温度的区域如果差异大于冷却系统除去热量的能力，则存在热失控风险。通常，最高工艺温度出现在催化剂床层长度的前20％，此处放热转化率最高，释放热量。氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段内的最高反应温度与后续催化剂床层段中的温度之间的温差可为约1至约50℃，或可为约2至约30℃，在某些情况下，约5至约20℃。通常来说，具有较大直径的反应器管表现出温差。较大直径的管提供了增加收率的机会，但伴随着与大温差相关的热失控的风险。装载具有增加的催化剂性能的更大直径的反应器管提供了在没有热失控风险的情况下获得更高收率的机会。

[0137] 降低上游区段中的催化剂性能减少转化和相关的放热的热释放，从而使不可控的温度尖峰的风险最小化。此外，条件可允许下游区段对转化做出更多贡献，因为与其中上游区段具有相似催化剂性能并且在进料乙烷到达更下游区段之前将进料乙烷消耗至低水平的情况相比，有更多乙烷可用。最后，另一个潜在的好处是，在下游端处具有更高的催化剂性能可提供消耗任何残留的氧气的机会，从而降低产物料流中的氧气水平，并可能避免与在氧气存在下进行加工相关的风险。产物料流通常通过包括二氧化碳去除阶段的分离机构(separation train)，所述分离机构具有对氧气敏感的胺塔，并且分离机构内的氧气积累可形成爆炸性混合物。

[0138] 可以想象但不切实际地改变管壳式反应器中不同管之间的催化剂性能分布，因为管之间等温线的变化会给操作员带来冷却控制困难。

[0139] ODH工艺

[0140] 本文所述的固定床反应器系统可用于ODH工艺，其典型条件如下所述。反应器内的条件由操作员控制，并且包括但不限于参数如温度、压力和流量。对于特定的乙烷/氧气进料组成，或对于特定的混合金属氧化物催化剂，或是否在反应物的混合中使用除热稀释剂气体，条件将变化并且可以被优化。将乙烷脱氢成乙烯的ODH反应器包括至少一个含氧和不少于20体积％乙烷的进料料流，以及至少一个包含乙烯、未反应的乙烷、一种或多种羧酸、水和氧气的出口料流。

[0141] 使用用于进行与本公开一致的ODH工艺的ODH反应器落在本领域技术人员的知识范畴内。可以进行乙烷的ODH，使得最高工艺温度为约300℃至约450℃，在一些情况下为约300℃至约425℃，在其它情况下为约300℃至约400℃，在一些情况下为约310℃至约350℃，并且压力为约0.5至约100psig(3.447至689.47kPag)，在一些情况下为约15至约50psig(103.4至344.73kPag)，以及停留时间，其中活性混合金属氧化物催化剂的体积为分子且进

料气体的流量为分母，在ODH反应器中可为约0.002至约30秒，在一些情况下为约1至约10秒。

[0142] 在实施方案中，ODH工艺对乙烯的选择率大于约85％，在一些情况下大于约90％。反应物和除热稀释剂气体的流量可以本领域已知的多种方式中的任一种进行描述。通常，流量是根据一小时内通过活性催化剂床层体积的所有进料气体(反应物和稀释剂)的体积或气时空速(GHSV)来描述和测量的。GHSV可以为约50至约10000h^{-1}，在一些情况下该范围为约500h^{-1}至约1000h^{-1}。流量也可以用重时空速(WHSV)来测量，其描述了每小时流过活性催化剂重量的气体(不包括除热稀释剂)按重量而不是体积计的流量。WHSV可以为约0.5h^{-1}至约18.75h^{-1}，在一些情况下为约1.0至约10.0h^{-1}。

[0143] 通过ODH反应器的气体流量也可以描述为气体料流的线速度(m/s)，其在本领域中被定义为气体料流的流量除以反应器的横截面积反应器，全部除以混合金属氧化物催化剂床层的空隙率。流量通常是指进入反应器的所有气体在标准温度和压力(即0℃和1巴)下的体积流量的总和，并且在氧气和乙烷首次接触混合金属氧化物催化剂的位置以及在该位置处的温度和压力下进行测量。还在混合金属氧化物催化剂床层的入口处测量ODH反应器的横截面。线速度可以为约5cm/sec至约1500cm/sec，在一些情况下为约10cm/sec至约500cm/sec。

[0144] 每千克混合金属氧化物催化剂的以g/小时计的乙烯时空收率(生产率)在约350至约400℃下将通常不低于约200，在一些情况下不低于约500，在其它情况下不低于约900，在一些情况下大于约1500，在其它情况下大于约3000，在一些情况下大于约3500。应当注意，混合金属氧化物催化剂的生产率将随着温度升高而增加，直到选择率降低。

[0145] 在许多情况下，乙烷与氧气的混合物含有落在可燃性范围(flammability envelope)之外的比例。例如，乙烷与氧气的比率可落在可燃性上限之外。在这种情况下，混合物中氧气的百分比不大于约30体积％，在一些情况下不大于约25体积％，在其它情况下不大于约20体积％。混合物中氧气的该百分比取决于反应器入口的温度，因为在许多情况下，在进入反应器管之前，条件要保持在可燃性限值之外。在反应器管中，氧气可以在可燃性范围内，但催化剂床层本身可以充当阻火器。如果一直预热到反应温度，则该数值可低至约10％氧气。

[0146] 在氧气百分比较高的情况下，这是可以选择乙烷百分比的情况，以使混合物保持在易燃范围之外。虽然本领域技术人员将能够确定合适的水平，但建议乙烷的百分比不超过40体积％。例如，在ODH之前的气体混合物包含20体积％的氧气和40体积％的乙烷，平衡必须用除热稀释剂气体补充，例如氮气、二氧化碳和蒸汽中的一种或多种。除热稀释剂气体在反应器入口和反应器内的条件下应以气态存在，并且不应增加被添加到反应器中的碳氢化合物的可燃性，特性在于技术人员将理解何时决定使用哪种除热稀释剂气体。可以在进入ODH反应器之前将除热稀释剂气体添加到含乙烷的气体或含氧气的气体中的任一者中，或者可以直接添加到ODH反应器中。

[0147] 落在可燃性范围内的混合物并不理想，但可以在其中混合物存在于防止爆炸事件传播的情况下使用。也就是说，可燃混合物是在其中立即熄灭点火的介质中产生的。例如，用户可以设计反应器，其中氧气和乙烷在其中它们被阻火材料包围的位置处混合。任何点火都会被周围材料熄灭。阻火材料包括但不限于金属或陶瓷部件，例如不锈钢壁或陶瓷支

撑件。另一种可能性是在低温下混合氧气和乙烷，其中点火事件不会导致爆炸，然后在升高温度之前将其引入反应器中。可燃条件并不存在直至混合物被反应器内部的阻火材料包围。

[0148] ODH催化剂

[0149] 本领域已知用作ODH催化剂的任何混合金属氧化物催化剂都适用于本文公开的方法。合适的氧化脱氢催化剂的非限制性实例包括含有一种或多种选自以下的混合金属氧化物的那些：

[0150] i)下式的催化剂：

[0151] $Mo_aV_bTe_cNb_dPd_eO_f$

[0152] 其中a、b、c、d、e和f分别为元素Mo、V、Te、Nb、Pd和O的相对原子量；并且当a＝1时，b＝0.01至1.0、c＝0.01至1.0、d＝0.01至1.0、0.00≤e≤0.10、以及f是至少满足存在于催化剂中的金属的价态的数；

[0153] ii)下式的催化剂：

[0154] $Ni_gA_hB_iD_jO_f$

[0155] 其中g是0.1至0.9，在许多情况下为0.3至0.9，在其它情况下为0.5至0.85，在一些情况下为0.6至0.8的数；h是0.04至0.9的数；i是0至0.5的数；.j是0至0.5的数；以及f为至少满足催化剂中金属的价态的数；A选自Ti、Ta、V、Nb、Hf、W、Y、Zn、Zr、Si和Al或其混合物；B选自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Sb、Sn、Bi、Pb、Tl、In、Te、Cr、Mn、Mo、Fe、Co、Cu、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Cd、Os、Ir、Au、Hg及其混合物；D选自Ca、K、Mg、Li、Na、Sr、Ba、Cs和Rb及其混合物；以及O是氧；

[0156] iii)下式的催化剂：

[0157] $Mo_aE_kG_lO_f$

[0158] 其中E选自Ba、Be、Ca、Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、Te、V、W及其混合物；选自Al、Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、V、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Ti、U及其混合物；a＝1；k为0至2；1＝0至2，条件是对于Co、Ni、Fe及其混合物，1的总值小于0.5；以及f为至少满足催化剂中金属的价态的数；

[0159] iv)下式的催化剂：

[0160] $V_mMo_nNb_oTe_pMe_qO_f$

[0161] 其中Me选自Ta、Ti、W、Hf、Zr、Sb及其混合物；m为0.1至3；n为0.5至1.5；o为0至3；p为0.001至5；q为0至2；以及f为至少满足催化剂中金属的价态的数；

[0162] v)下式的催化剂：

[0163] $Mo_aV_rX_sY_tZ_uM_vO_f$

[0164] 其中X是Nb和Ta中的至少一个；Y是Sb和Ni中的至少一个；Z为Te、Ga、Pd、W、Bi和Al中的至少一个；M为Be、Fe、Co、Cu、Cr、Ti、Ce、Zr、Mn、Pb、Mg、Sn、Pt、Si、La、K、Ag和In中的至少一个；a＝1.0(归一化)；r＝0.05至1.0；s＝0.001至1.0；t＝0.001至1.0；u＝0.001至0.5；v＝0.001至0.3；以及f是至少满足催化剂中金属的价态的数。

[0165] 如果催化剂是使用传统的水热工艺制成的，则其可能具有下式：

[0166] $Mo_{1.0}VO_{.25-0.45}Te_{0.10-0.16}Nb_{0.15-0.19}O_d$

[0167] 其中d是至少满足催化剂中金属的价态的数。

[0168] ODH催化剂材料的一种实施方式是具有式$Mo_1V_{0.1-1}Nb_{0.1-1}Te_{0.01-0.2X0-0.2}O_f$的混合金属氧化物，其中X选自Pd、Sb、Ba、Al、W、Ga、Bi、Sn、Cu、Ti、Fe、Co、Ni、Cr、Zr、Ca及其氧化物和

混合物,以及f是满足催化剂中存在的金属的价态的数。

[0169] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、O和铁(Fe)的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.25至1:0.50或1:0.30至1:0.45,或1:0.30至1:0.35,或1:0.35至1:0.45。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.25至1:5.5,或1:3至1:5.5,或1:4.25至1:4.75,或1:4.45至1:4.55,或1:0.1至1:1,或1:0.25至1:0.75,或1:0.4至约1:0.6,或约1:0.4,或约1:0.6,或1:1.3至1:2.2,或1:1.6至1:2.0,或1:1.80至1:1.90。此外,氧至少以满足任何存在的金属氧化物的化合价的量存在。催化剂可具有在催化剂材料中作为Fe(III)存在的至少一部分Fe。催化剂可以具有在催化剂材料中作为无定形铁存在的至少一部分Fe。催化剂可以具有在催化剂材料中作为氧化铁、氢氧化氧铁或其组合存在的至少一部分Fe。氧化铁可包括选自赤铁矿(α-Fe_2O_3)、磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)或其组合的氧化铁。氢氧化氧铁可包括选自针铁矿、四方纤铁矿、纤铁矿或其组合的氢氧化氧铁。该催化剂可以包括至少一部分作为针铁矿的铁和至少一部分作为赤铁矿的铁。

[0170] ODH催化剂材料的一种实施方式是具有式$Mo_1V_{0.1-1}Nb_{0.1-1}Te_{0.01-0.2}X_{0-0.2}O_f$的混合金属氧化物,其中X选自Pd、Sb、Ba、Al、W、Ga、Bi、Sn、Cu、Ti、Fe、Co、Ni、Cr、Zr、Ca及其氧化物和混合物,以及f是满足催化剂中存在的金属的价态的数。

[0171] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、O和铁(Fe)的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.25至1:0.50或1:0.30至1:0.45,或1:0.30至1:0.35,或1:0.35至1:0.45。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.25至1:5.5,或1:3至1:5.5,或1:4.25至1:4.75,或1:4.45至1:4.55,或1:0.1至1:1,或1:0.25至1:0.75,或1:0.4至约1:0.6,或约1:0.4,或约1:0.6,或1:1.3至1:2.2,或1:1.6至1:2.0,或1:1.80至1:1.90。此外,氧至少以满足存在于催化剂中的金属的价态的量存在。催化剂可具有在催化剂材料中作为Fe(III)存在的至少一部分Fe。催化剂可以具有在催化剂材料中作为无定形铁存在的至少一部分Fe。催化剂可以具有在催化剂材料中作为氧化铁、氢氧化氧铁或其组合存在的至少一部分Fe。氧化铁可包括选自赤铁矿(α-Fe_2O_3)、磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)或其组合的氧化铁。氢氧化氧铁可包括选自针铁矿、四方纤铁矿、纤铁矿或其组合的氢氧化氧铁。该催化剂可以包括至少一部分作为针铁矿的铁和至少一部分作为赤铁矿的铁。

[0172] ODH催化剂材料的一种实施方式是具有经验式$Mo_1V_{0.25-0.5}O_d$的混合金属氧化物,其中d是满足催化剂中存在的金属的价态的数。Mo与V的摩尔比可为1:0.25至1:0.5,或1:0.3至1:0.49。

[0173] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、O和铝(Al)的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.1至1:0.50,或1:0.25至1:0.50,或1:0.3至1:0.49,或1:0.30至1:0.45,或1:0.30至1:0.35,或1:0.35至约1:0.45。Mo与Al的摩尔比为1:1.5至1:6.5,或1:3.0至1:6.5,或1:3.25至1:5.5.5,或1:3.5至1:4.1,或1:4.95至1:5.05,或1:4.55至1:4.65,或1:1.5至1:3.5,或1:2.0至1:2.2,或1:2.9至1:3.1。氧以至少满足催化剂中存在的金属的价态的量存在。催化剂材料中的至少一部分Al可作为氧化铝存在;氧化铝可以是氢氧化氧铝(aluminum oxide hydroxide)。氢氧化氧铝可包括选自三水铝石、三羟铝石、勃姆石或其组合的氢氧化氧铝。催化剂材料中的至少一部分Al可作为γ氧化铝存在。

[0174] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、O、Al和Fe的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.1至1:0.5,或1:0.30至1:0.45,或1:0.30至1:0.35,或1:0.35至1:0.45。

Mo与Al的摩尔比可为1:1.5至1:6.0。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.25至5:5。氧以至少满足催化剂中存在的金属的价态的量存在。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.1至1:1,且Mo与Al的摩尔比可为1:3.5至1:5.5。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.25至1:0.75,且Mo与Al的摩尔比可为1:3.75至1:5.25。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.35至1:0.65,且Mo与Al的摩尔比可为1:3.75至1:5.25。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.35至1:0.45,且Mo与Al的摩尔比可为1:3.9至1:4.0。Mo与Fe的摩尔比可为1:0.55至0:65,且Mo与Al的摩尔比可为1:4.95至1:5.05。Mo与Fe的摩尔比可为1:1.3至1:2.2,且Mo与Al的摩尔比可为1:2.0至1:4.0。Mo与Fe的摩尔比可为1:1.6至1:2.0,且Mo与Al的摩尔比可为1:2.5至1:3.5。Mo与Fe的摩尔比可为1:1.80至1:1.90,且Mo与Al的摩尔比可为1:2.9至1:3.1。催化剂材料中的至少一部分Fe可以作为Fe(III)存在。催化剂材料中的至少一部分Fe可以作为无定形Fe存在。催化剂材料中的至少一部分Fe可作为氧化铁、氢氧化氧铁或其组合存在。在一些实施方案中,氧化铁包括选自赤铁矿(α-Fe_2O_3)、磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)或其组合的氧化铁。氢氧化氧铁可包括选自针铁矿、四方纤铁矿、纤铁矿或其组合的氢氧化氧铁。催化剂材料中的至少一部分Fe可以作为针铁矿存在并且催化剂材料中的至少一部分Fe可以作为赤铁矿存在。催化剂材料中的至少一部分Al可以作为氧化铝存在。氧化铝可包括氢氧化氧铝。氢氧化氧铝可包括选自三水铝石、三羟铝石、勃姆石或其组合的氢氧化氧铝。催化剂材料中的至少一部分铝可作为γ氧化铝存在。

[0175] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、Be和O的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.25至1:0.65,或1:0.35至1:0.55,或1:0.38至1:0.48。Mo与Be的摩尔比可为1:0.25至1:0.85,或1:0.35至1:0.75,或1:0.45至1:0.65。氧以至少满足催化剂中存在的金属的价态的量存在。

[0176] ODH催化剂材料的一种实施方式是包含Mo、V、Be、Al和O的混合金属氧化物。Mo与V的摩尔比可为1:0.25至1:0.65,或1:0.35至1:0.55,或1:0.38至1:0.48。Mo与Be的摩尔比可为1:0.25至1:1.7,或1:0.35至1:0.75,或1:0.45至1:0.65。Mo与Al的摩尔比可为1:1至1:9,或1:2至1:8,或1:4至1:6。氧以至少满足催化剂中存在的金属的价态的量存在。催化剂材料中的至少一部分铝可以作为氧化铝存在。氧化铝可包括氢氧化氧铝。氢氧化氧铝可包括选自三水铝石、三羟铝石、勃姆石或其组合的氢氧化氧铝。催化剂材料中的至少一部分铝可作为γ氧化铝存在。

[0177] ODH催化剂材料的一种实施方式具有约20重量%至约50重量%,或约25重量%至约45重量%,或约45重量%至约75重量%,或约55重量%至约65重量%,或约50重量%至约85重量%,或约55重量%至约75重量%,或约60重量%至约70重量%的无定形相。

[0178] ODH催化剂材料的一种实施方式具有大于约50nm、或大于约75nm、或大于约100nm、或大于约125nm、或约75nm至约150nm,或约75nm至约250nm,或约125nm至约175nm的平均晶粒尺寸。

[0179] ODH催化剂材料的一种实施方式具有约0.5μm至约10μm,或约2μm至约8μm,或约3μm至约5μm,或约0.5μm至约20μm,或约5μm至约15μm,或约7μm至约11μm的平均粒度。

[0180] ODH催化剂材料的一种实施方式的特征在于具有选自6.5±0.2、7.8±0.2、8.9±0.2、10.8±0.2、13.2±0.2、14.0±0.2、22.1±0.2、23.8±0.2、25.2±0.2、26.3±0.2、26.6±0.2、27.2±0.2、27.6±0.2、28.2±0.2、29.2±0.2、30.5±0.2和31.4±0.2的至少一个或多个XRD衍射峰(2θ度),其中XRD使用CuKα辐射获得。ODH催化剂材料的一种实施方式

的特征在于具有选自6.6±0.2、6.8±0.2、8.9±0.2、10.8±0.2、13.0±0.2、22.1±0.2、26.7±0.2、27.2±0.2和28.2±0.2的至少一个或多个XRD衍射峰(2θ度)，其中XRD使用CuKα辐射获得。

[0181] ODH催化剂材料的一种实施方式可包括约0.8重量％至约30重量％的钙。催化剂材料可包括约0.15重量％至约2.8重量％的钙。催化剂材料可包括约0.5重量％至约75重量％的碳酸钙。催化剂材料可包括约5重量％至约15重量％的碳酸钙。

[0182] 催化剂可以负载在粘合剂、载体、稀释剂或促进剂上或与粘合剂、载体、稀释剂或促进剂附聚。一些粘合剂包括TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、AlO(OH)及其混合物的酸性、碱性或中性粘合剂浆料。另一种有用的粘合剂包括Nb_2O_5。附聚的催化剂可以以通常用于固定床反应器的尺寸的合适形状(环形、球形、鞍形等)挤出。当挤出催化剂时，可以使用本领域已知的各种挤出助剂。在一些情况下，所得载体可具有通过BET测得的高达300m^2/g，在一些情况下小于约35m^2/g，在一些情况下小于约20m^2/g，在其它情况下小于约3m^2/g的累积表面积，以及约0.05至约0.50cm^3/g的累积孔体积。

[0183] 催化剂可以是单独的或组合的。此外，在一些实施方案中，催化剂可以与促进剂如Pd、Pt或Ru一起使用以提高催化剂活性。相对而言，在反应物的流动方向上用于前高达40％的催化剂床层初始长度的催化剂的反应性不超过催化剂床层剩余长度中的平均催化剂性能的反应性的约90％，在一些情况下，不超过约80％。

[0184] 混合金属氧化物催化剂可以是负载型催化剂。载体可以选自钛、锆、铝、镁、钇、镧、硅、沸石和粘土的氧化物以及它们的混合组合物或碳基体。混合金属氧化物催化剂还可以添加有增加催化剂颗粒之间的内聚力并任选地改善催化剂对载体(如果存在)的粘附的粘合剂。混合金属氧化物催化剂可以用惰性材料稀释，例如DENSTONE® 99氧化铝颗粒或SS 316颗粒。

[0185] 具有或不具有载体的混合金属氧化物催化剂可以具有1:1至10:1的长径比，在一些情况下具有1:1至5:1的长径比。具有或不具有载体的混合金属氧化物催化剂可以是球形、圆柱体、平板形或任何其它形状。具有或不具有载体的混合金属氧化物催化剂可包括在每个圆柱体的每一端上具有凹口，在一些实施方案中，在每个圆柱体的末端具有高达3个凹口的颗粒。具有或不具有载体的混合金属氧化物催化剂还可以含有一个或多个外部“凸块”或突起，其可以是连续的并且延伸颗粒的长度。混合金属氧化物催化剂可以以中空圆柱体或环的形式成形。具有或不具有载体的混合金属氧化物催化剂可以含有至少一个穿过每个颗粒的通道。本领域技术人员将知道关于混合金属氧化物催化剂的形状和尺寸需要哪些特征。

实施例

[0186] 使用固定床反应器单元(FBRU)装置进行乙烷氧化脱氢的实验。FBRU装置包括两个串联的垂直取向固定床管式反应器，每个反应器是外径为1英寸和长度为34英寸的SS316L管，被包裹在电热夹套中并用陶瓷绝缘材料密封。每个反应器含有相同的催化剂床层，该催化剂床层由143g的通过PIXE分析测得的式$MoV_{0.30-0.40}Te_{0.10-0.20}Nb_{0.10-0.20}O_X$的催化剂组成，其中X基于该催化剂中存在的金属氧化物的最高氧化态计算，其中每个组分相对于1的Mo相对量的相对原子量以下标示出。催化剂的35％转化温度为～380℃，如在MRU程序中使用2g

催化剂和乙烷、氧气和氮气分别为36/18/46体积%的进料组成、在154sccm的进料气体流量和大气出口压力下测得。

[0187] 两个反应器在催化剂床层上方和下方都填充有石英粉，并用玻璃棉固定到位，以使实验运行过程中的催化剂床层移动的风险最小化。

[0188] 实验包括使用包含组分乙烷、二氧化碳和水的进料料流运行，在引入第一反应器中之前预混合并加热至小于或等于约220℃的温度。将来自第一反应器的输出物转移至第二反应器而不添加附加组分并且对于每个反应器保持相同的温度。使用四个热电偶监测每个反应器中每个催化剂床层的温度，这些热电偶位于沿每个床层的长度等间隔的位置处。每个床层中热电偶位置之间的最高温度用于使用相应的背压调节器来控制反应器温度，背压调节器控制每个反应器周围的反应器水套内水的压力和沸腾温度。每个反应器的反应温度计算为所有8个点的平均值。

[0189] 使用gPROMS ProcessBuilder® 1.2.0开发了ODH反应器的模拟。SRK状态方程用于定义Multiflash中的组分性质。ODH反应的动力学模型是在gPROMS ProcessBuilder 1.2.0中开发的，并且动力学参数是使用来自上述FBRU实验的固定床反应器数据估算的。所用的混合金属氧化物催化剂为$Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$，其中a、b、c、d和e分别为元素Mo、V、Te、Nb和O的相对原子量；并且当a＝1时，b＝0.01至1.0，c＝0.01至1.0，d＝0.01至1.0，以及e为满足催化剂价态的数。表1显示了360℃下FBRU实验数据与模型预测的比较。模型预测与反应器数据非常吻合。

[0190] 表1

[0191]

组分	反应器数据质量分数	模型预测质量分数
H_2O	0.296	0.305
C_2H_6	0.141	0.140
C_2H_4	0.114	0.114
O_2	0.025	0.023
CO_2	0.388	0.387
CO	0.020	0.016
AA	0.015	0.015
转化率(%)	51.0	51.1
选择率(重量%)	77.7	77.9
收率(重量%)	39.6	39.8

[0192] 以下实施例展示了通过改变稀释率或空隙率来改变催化剂性能分布对最高工艺温度的影响。对于每个模拟实施例，每个组分进料到模拟ODH反应器的质量流量是一致的，并且如表2中所示。模拟进料温度和压力也一致，分别为350℃和196.5kPa。表3显示了ODH催化剂的模拟热物理性质。每个模拟实施例的结果显示在表4中。改变反应器尺寸以遍及催化剂床层保持相同量(以g计)的催化剂。每个实施例中的催化剂总量设置为197.9g。

[0193] 表2

[0194]

组分	单位	值
C_2H_6	kg/hr	0.082
O_2	kg/hr	0.044

CO_2	kg/hr	0.105
H_2O	kg/hr	0.057
CH_3COOH	kg/hr	0.00
总计	kg/hr	0.288

[0195] 表3

[0196]

性质	单位	值
堆密度	kg/m^3	817
热容量	J/(kg·K)	880
颗粒电导率	W/mK	14.3

[0197] 实施例1(对比例1)

[0198] 实施例1模拟条件包括197.9g活性催化剂和0.55的稀释率,催化剂颗粒具有圆柱体形状,其中平均长度和直径分别为5mm和3.175mm。空隙率设置为0.421。模拟反应器的长度为2.7m,其中外径为25.4mm且壁厚度为2.1mm。冷却剂入口温度设置为与进料温度相似,即350℃,且出口温度为352℃。壁-冷却剂传热系数设置为1000W/m^2K。结果示于表4中。

[0199] 实施例2(对比例2)

[0200] 实施例2遵循与实施例1相同的模拟条件、空隙率和ODH催化剂形状和尺寸。模拟还包括197.9g活性催化剂,但仅占催化剂床层的40体积%。为了减少活性催化剂的体积百分比,同时保持相同量的催化剂活性相,将反应器的长度增加到3.0m(实际上增加了稀释率),同时保持外径为25.4mm和壁厚度为2.1mm。冷却剂入口温度设置为与进料温度相似,即350℃,且出口温度为352℃。对于这种情况,壁-冷却剂传热系数设置为470W/m^2K。结果示于表4中。

[0201] 对比结果表明,最高工艺温度和温度梯度可以通过在更大的反应器中装载相似量的催化剂来降低。两个实施例包括相同量的催化剂,但在实施例2中,催化剂分布在更大的体积内。增加反应器的体积可增加建造成本。

[0202] 实施例3

[0203] 实施例3也使用与实施例1相同的模拟条件、空隙率和ODH催化剂形状和尺寸。模拟包括将催化剂床层分成两个区段。上游区段覆盖催化剂床层长度的前70%,且具有133.5g催化剂和0.40的稀释率,并且下游区段覆盖催化剂床层长度的后30%,且具有64.4g的催化剂和0.55的稀释率。为了保持反应器中与实施例1中相同的总催化剂量,反应器的长度从2.7m增加到2.9m。外径和壁厚度保持相同。假定冷却剂入口温度与进料温度相似,即350℃,且出口温度为352℃。对于这种情况,壁-冷却剂传热系数设置为1000W/m^2K。表4中所示的结果表明,与实施例1和2相比,在上游区段看到的最高工艺温度分别降低了约10.8℃和2.6℃。

[0204] 实施例4

[0205] 在实施例4中,跨催化剂床层的长度将稀释率设置为0.55。类似于实施例3,催化剂床层被划分成两个区段,其中上游区段覆盖催化剂床层长度的前70%,且下游区段覆盖催化剂床层长度的剩余30%。通过将催化剂形状调整为长度为7.5毫米和直径为4.8毫米的颗粒,上游区段的空隙率增加到0.436,相较之下下游区段的空隙率为0.421。下游区段设置有长度5.0mm和直径3.2mm的催化剂颗粒。上游区段设置为包括137.5g催化剂,且下游区段设

置为包括60.4g催化剂，总计197.9g。催化剂床层的长度设置为2.7m，外径设置为25.4mm，且壁厚度设置为2.1mm。假定冷却剂入口温度与进料温度相似，即350℃，且出口温度为352℃。对于这种情况，壁-冷却剂传热系数设置为1000W/m^2K。结果示于表4中。

[0206] 表4

	实施例 1	实施例 2	实施例 3		实施例 4	
区段	n/a	n/a	上料流	下料流	上料流	下料流
催化剂床层长度 (m)	2.74	3.05	2.93		2.93	
催化剂床层 (反应器) 长度的分数	1.0	1.0	0.7	0.3	0.7	0.3
稀释率	0.55	0.60	0.60	0.55	0.55	0.55
催化剂的质量 (g)	197.9	197.9	133.5	64.4	137.5	60.4
催化剂颗粒长度 (mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	7.5	5.0
催化剂颗粒直径 (mm)	3.2	3.2	3.2	3.2	4.8	3.2
空隙率	0.421	0.421	0.421	0.421	0.436	0.421
冷却剂出口温度	351.2	352.2	350.6	352.0	351.0	352.0
最高工艺温度 T_m	379.2	371.0	368.4	352.9	366.3	353.5
温差(℃)	28.0	18.8	17.8	0.9	15.3	1.5
平均温度 T_{av}(℃)	356.7	356.1	355.5	353.1	356.0	353.4
温度等温线 T_c(℃)	352.5	353.4	352.3	353.4	352.9	353.4
入口压力 (kPa)	196.47	196.47	196.47	169.09	196.47	169.70
出口压力 (kPa)	136.15	135.81	169.09	135.87	169.70	136.69
压降 (kPa)	60.33	60.66	27.39	33.22	26.78	33.01
转化率 (%)	54.9	55.1	55.8		55.2	
选择率 (摩尔%)	79.0	79.2	80.0		79.4	

[0207]

[0208] 图10显示了来自前面实施例的不同催化剂性能分布对模拟ODH反应器中温度分布的影响。具体而言，图10说明了所描述实施例的温度分布。所有四个实施例线都显示了在催化剂床层(显示为Dim.反应器长度(x轴))的前10％内出现的工艺温度的最大值(y轴)。

[0209] 可以看出，通过操纵稀释率或空隙率，实际上改变催化剂中活性相的体积分数并改变催化剂尺寸，从而改变了温度分布。即使稀释率(从上游到下游区段降低8.3％)或空隙率(从上游到下游区段降低3.5％)发生微小变化，也观察到最高工艺温度的变化，分别降低了10.8℃和12.9℃。此外，与稀释率和空隙率的变化相关的温差分别降低了10.2℃和13.7℃。区段之间催化剂性能的较大变化可能会进一步降低最高工艺温度和温差。

[0210] 考虑到管式反应器中的轴向温度分布，最高工艺温度出现在反应器入口附近，其在反应器长度的0-20％之间。温度分布逐渐下降到朝向管式反应器末端的等温线。在管式

反应器内实现的约70％的乙烷转化发生在模拟反应器入口的20％范围内。这个最高工艺温度也会影响乙烯的选择率。随着最高工艺温度与温度等温线之间的差异增加，乙烯选择率可下降。虽然在上述实施例中选择率保持相对不变，但预计随着催化剂性能的较大变化，最高温度和等温线的差异将进一步减小，可能提高选择率。此外，如果最高工艺温度控制不当，可能导致反应器内部出现热点。为了控制这个最高工艺温度，可以操纵反应器壳程上的冷却剂流量。

[0211] 这些实施例举例说明了一种控制或降低氧化脱氢反应器催化剂床层的第一个区段(高达50体积％)内的最高工艺温度的方法，该氧化脱氢反应器将一些乙烷进料料流转化为乙烯，并且将最高工艺温度的位置在与反应物和除热稀释剂气体进料的流动相反的方向上移动。这可以通过在反应器的第一个区段中使用具有较低催化剂性能的催化剂床层(每体积的反应性低于催化剂床层的一个或多个剩余区段)来完成。

[0212] 本文提供的详细描述、实施方案和实施例旨在仅用于说明目的，并不旨在限制本公开的范围，本公开的范围应被理解为包括对本领域技术人员将显而易见的各种附加方面、修改或变化。

[0213] 工业实用性

[0214] 本公开涉及用于乙烷氧化脱氢工艺的固定床反应器系统。

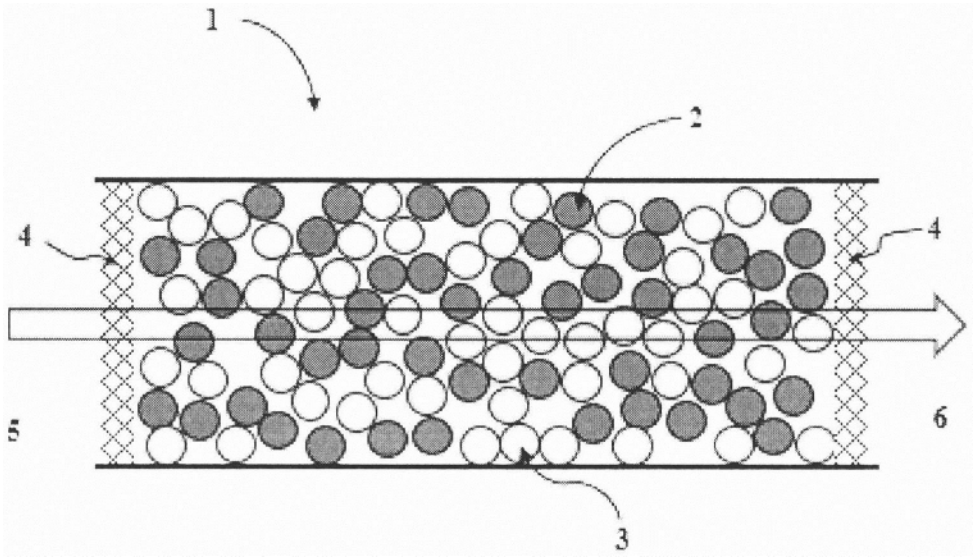


图1

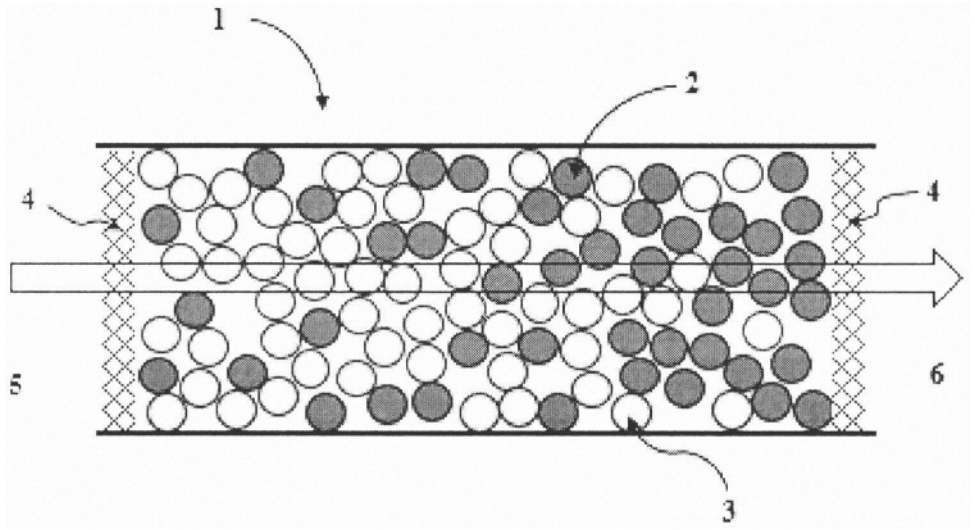


图2

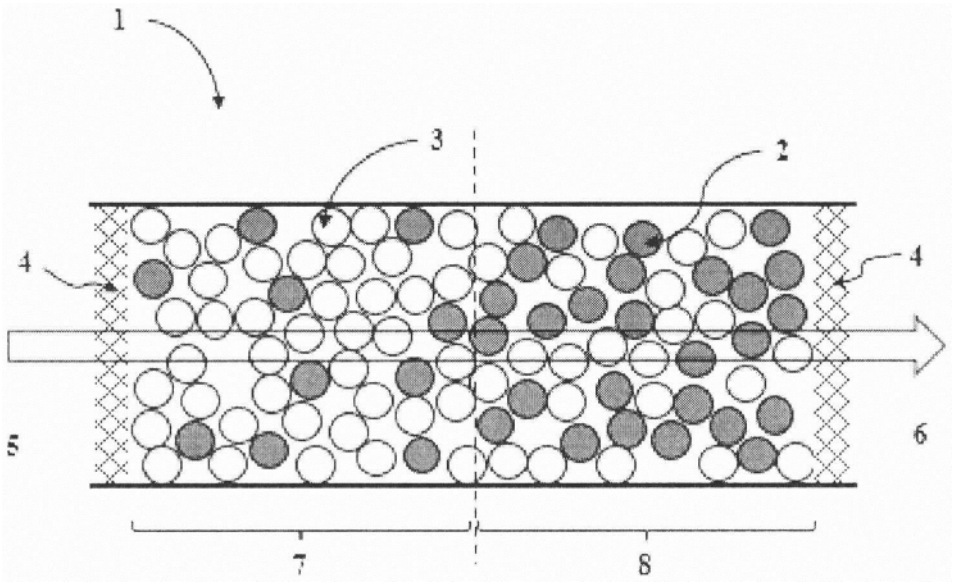


图3

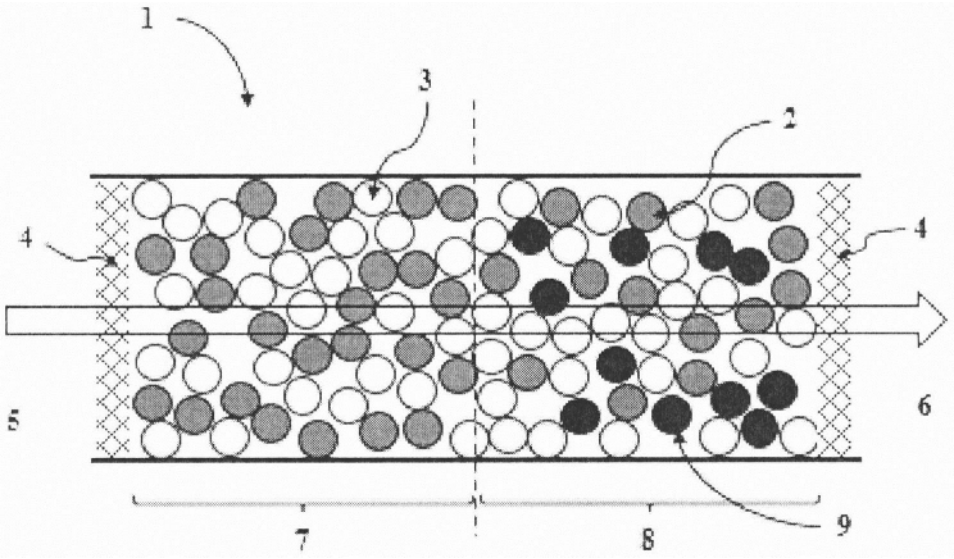


图4

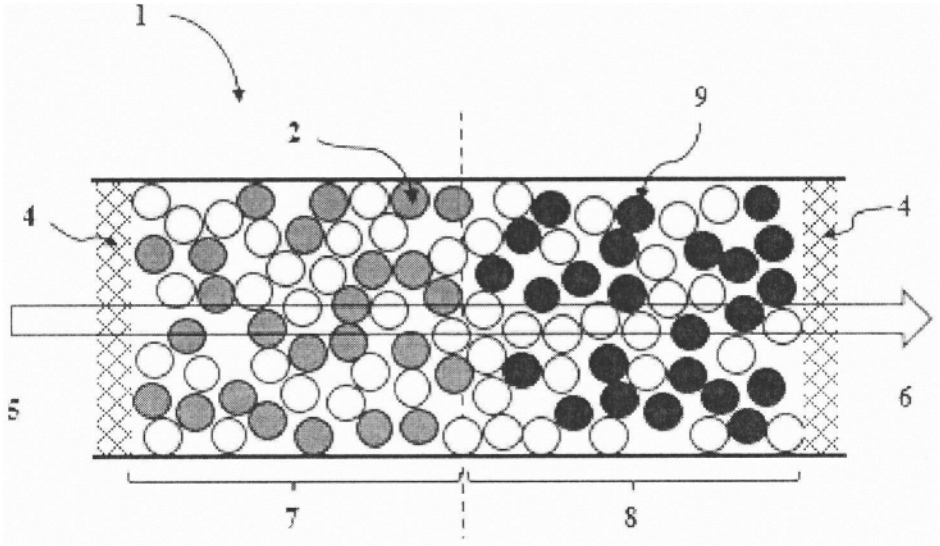


图5

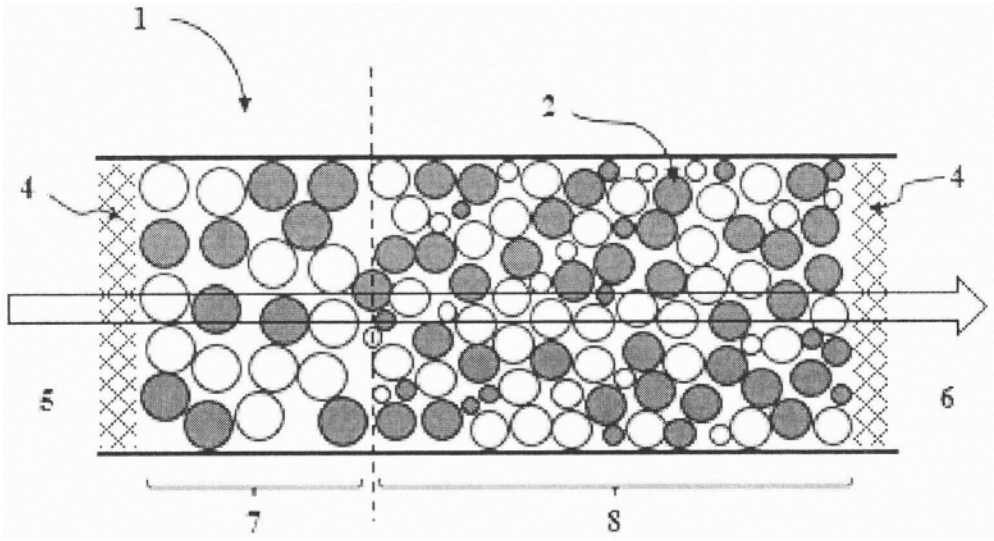


图6

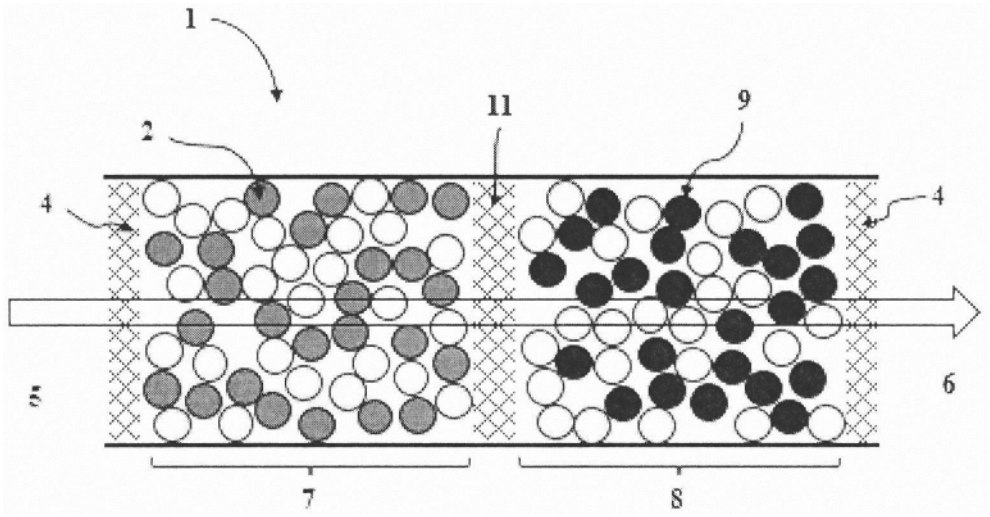


图7

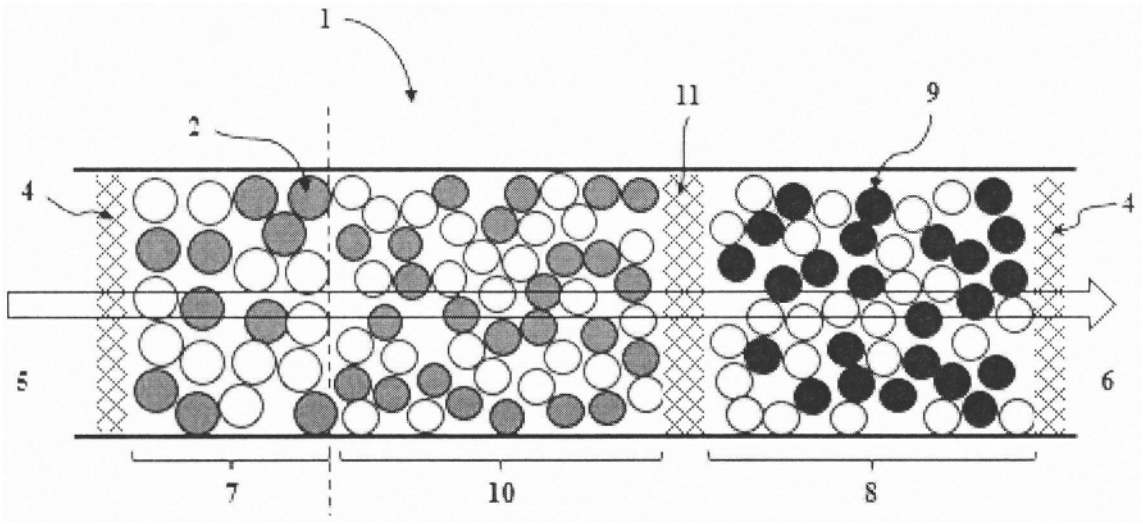


图8

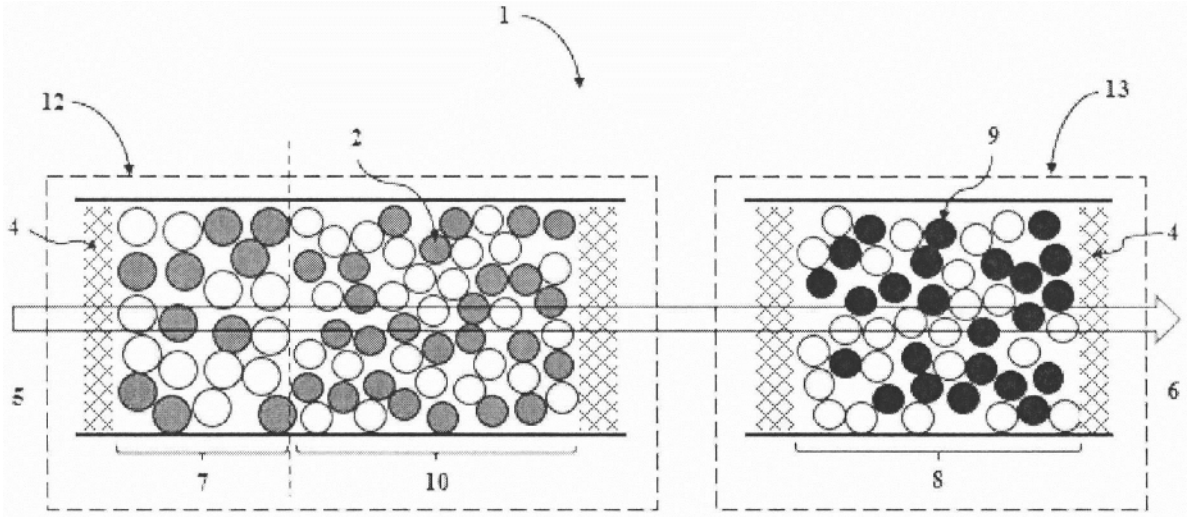


图9

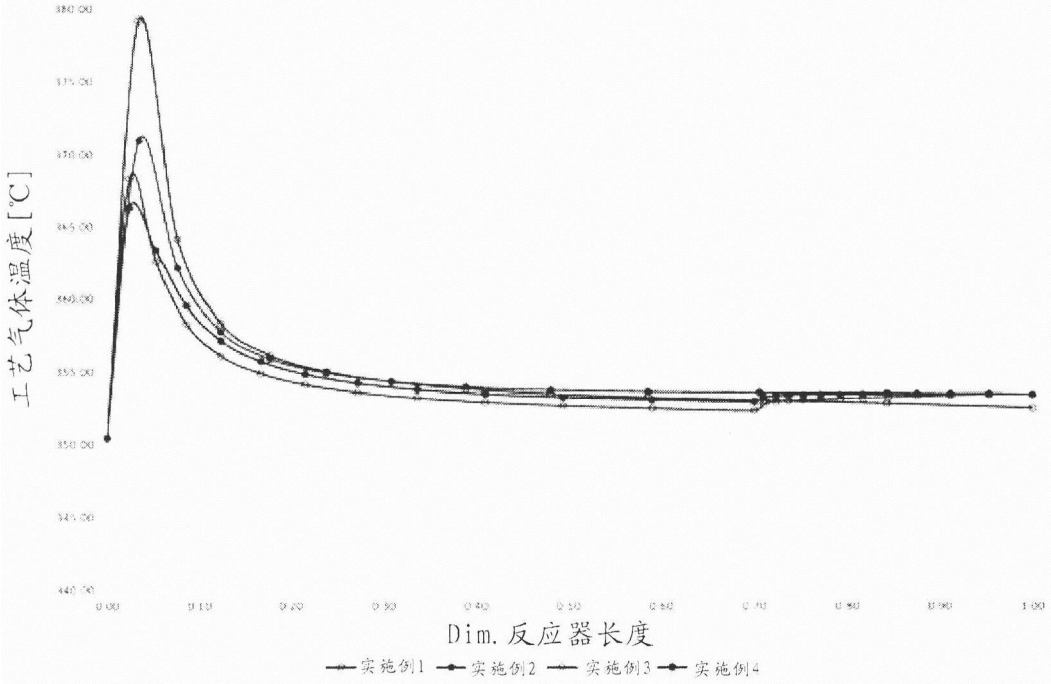


图10