

生产实践

苯胺催化剂再生与活化方法的探讨

李荣才, 惠明友^y

(开封开化(集团)有限公司, 河南 开封 475002)

摘要: 阐述了生产苯胺用催化剂常用的再生与活化方法, 同时介绍了其他新的再生与活化方法, 即在爆炸极限之外, 用廉价的二气回收气或变压吸附所产生的“废气”等其他气体对催化剂进行再生与活化。认为采用“废气”对催化剂进行再生与活化, 可从一定程度上降低生产成本。

关键词: 苯胺; 催化剂; 再生; 活性; 二气回收气; “废气”

中图分类号: TQ246.3⁺1; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1116(2002)03-0047-05

苯胺是一种重要的有机化工原料, 其衍生产品在精细化工领域占有一定的地位和比重, 尤其在合成橡胶、有机颜料、染料、涂料、医药和农药行业, 苯胺的衍生产品起着积极的推动作用。

目前国内苯胺约有生产厂家 20 多家, 年生产能力在 25 万 t 左右。近几年, 随着我国需求的不断增长, 苯胺的生产能力也有了较大幅度的增加。目前国内苯胺常用的生产方法是硝基苯催化加氢还原法, 所用的是铜-硅胶催化剂, 该催化剂具有较高的活性和较好的选择性, 但其单程使用寿命只有数月, 之后必须对该催化剂进行再生与活化, 处理得恰当与否将直接关系到催化剂的使用效果及其单程使用寿命。

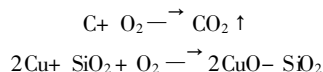
1 催化剂的再生与活化

1.1 催化剂的再生

催化剂的再生是一个根据还原终点确定的同期性操作过程。在生产过程中由于积炭之缘故, 使催化剂表面附着有一层树脂状物质; 另一方面, 氢气中少量的氧还能将活性铜氧化为没有活性的氧化铜, 结果使催化剂的活性下降, 使得硝基苯的转化率降低, 从而影响产品质量, 因此必须对催化剂进行再生、活化处理, 以恢复其“本来面目”。在处理的过程中, 首先要用惰性气体如 N₂ 等对系统进行置换, 然

后再进行其他程序的处理。

具体反应式可表示如下:

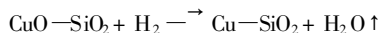


1.2 催化剂的活化

催化剂活化的具体过程简述如下:

(1) 将压缩氮气由泵前缓冲罐逐渐进入系统并对系统进行置换; (2) 启动氢压机和电加热炉(或用中压蒸汽进行加热)并控制氮的流量于一定范围内, 在氮气流中渐渐升温(升温速度一般是 40 °C/h), 催化剂将随温度上升而逐渐脱水, 当温度升至 160 °C 左右时, 水已基本脱净; (3) 渐渐往系统中注入氢气, 并注意调节其流量, 在氢气流中, 氧化铜被还原为水和活性铜, 水以水蒸气的形式被氮气流带出系统, 而活性氧化铜则存在于硅胶载体上, 注意控制系统温度在 270~290 °C 时, 不可使温度升的太高; 维持此温度约 6 h 左右, 当床层温度出现降温、床顶升温时, 说明催化剂已活化好; (5) 当床温降至一定范围时, 即可准备投料生产。

主要反应可表示为:



2 催化剂再生与活化的新方法

苯胺生产装置中, 充满氢的设备包括: 氢气缓冲

^y 收稿日期: 2002-03-13

作者简介: 李荣才(1966-), 男, 河南人, 工程师, 1987年毕业于北京理工大学精细化工专业, 一直从事化工设计、新产品开发等工作, 发表论文多篇。

罐、预热器、汽化器、沸腾床、数个换热器和冷凝器等设备,还有诸多管道。

某生产装置,其整个空间容积约有 30 m^3 左右,若按常规方法进行置换,要用大量的纯氮气等惰性气体。在最理想状态下,将氢气体积分数由 100% 稀释成 50% 时,就需纯氮气 30 m^3 ,进一步稀释成 25% 的氢气时,需氮气的量为 60 m^3 。依此类推,氢气体积分数 C 与稀释次数 n 的关系可用下式表示:
 $C = 1/2^n$ 。

将系统中氢的体积分数稀释到 1% 时,需氮气约 195 m^3 (稀释次数约 6.5 次),需 39 瓶氮气。由此可知,该处理过程需要消耗氮气的量是较大的,但这还是在最为理想状态下进行的计算,在实际操作过程中,所消耗氮气的量要远远大于该数值,也就是说,生产中用瓶装氮气太浪费、太麻烦,也就要求生产中需要有空分站——空分制氮,用管道进行输送。对于该空分装置,在正常情况下,约 2~3 个月才使用一次,还需要花费一定的资金对该套制氮装置进行维护、保养等,以确保随用随开,这样又要消耗大量的人力、物力和财力。

在生产苯胺的初期,我们也是利用纯氮气对催化剂实施再生与活化的。因为生产厂(开封某一小型化工企业)没有空分装置,需要租用数十个氮气钢瓶购买氮气,再充装入数个 10 m^3 左右的氮气罐,之后进行催化剂的再生与活化,过程是相当麻烦的;另外,在储存氮气过程中,因为设备密封不严,氮气经常泄露,造成浪费现象。鉴于此,我们另辟蹊径(也可以说是迫于无奈),在生产中渐渐探索出了一种新的再生与活化方法,即再生与活化时不用纯氮气,而是利用二气回收气或变压吸附所产生的“废气”。

无论采用什么方法,在再生或活化过程中,首先必须保证系统的安全性,否则如处置不当,极易发生火灾甚至爆炸等事故。

2.1 混合气体爆炸极限的计算

氢气和空气可形成爆炸混合物,氢气在空气中的爆炸极限是:4%~75.5%,即:氢气在空气中的体积分数低于 4% 时,遇火源不会发生爆炸;高于 75.6% 时,遇火源也不会发生爆炸,但接触空气却会发生燃烧;同样,合成氨二气回收气中含有氢气(H_2)、甲烷(CH_4)等易燃、易爆成份,在一定条件下也会发生燃烧或爆炸,该气体也有其爆炸极限。

二气回收气经变压吸附(选用吸附剂为 5 \AA 氧化铝分子筛,氢气回收率约为 80% 左右)装置回收

氢气后,剩余的气体则被排出,将这部分剩余气体称之为“废气”,此“废气”可以直接放空,也可以收集起来另作他用等,二气回收气及“废气”的组成分别见表 1、表 2。

表 1 合成氨二气回收气组成

序号	组成	体积分数/ %	序号	组成	体积分数/ %
1	H_2	50	4	Ar	9
2	N_2	25	5	H_2O	0.5
3	CH_4	15	6	O_2	< 0.3

表 2 变压吸附后所产生的“废气”组成

序号	组成	体积分数/ %	序号	组成	体积分数/ %
1	H_2	16.7	4	Ar	15
2	N_2	41.7	5	H_2O	0.8
3	CH_4	25	6	O_2	< 0.5

2.1.1 二气回收气爆炸极限的计算

二气回收气的成份有 6 种,属于“含非燃气体的可燃气体混合物”,该类气体爆炸极限的计算有一经验公式,即:

$$L = L_f \frac{1 + \frac{B}{1-B}}{100 + L_f \frac{B}{1-B}} \times 100\%$$

式中: L 表示含有非燃气体混合物的爆炸极限(上、下限);

L_f 表示混合物可燃部分的爆炸极限;

B 表示惰性气体体积分数(%)。

由表 1 可知,在二气回收气中,可燃部分约占总数的 $(50+15) = 65\%$; 非可燃部分占总数的 35%。

因 H_2 的爆炸极限是:4%~75.6%; CH_4 的爆炸极限是:5%~15%。在可燃部分气体中, H_2 占 $50\%/65\% = 76.9\%$, CH_4 占 $15\%/65\% = 23.1\%$ 。

可燃部分的爆炸下限 $L_{f下}$ 为:

$$L_{f下} = \frac{1}{\frac{76.9}{4} + \frac{23.1}{5}} \times 100\% = 4.4\%$$

则二气回收气的爆炸下限 $L_{下}$ 为:

$$L_{下} = 4.4 \times \frac{1 + \frac{0.35}{1-0.35}}{100 + 4.4 \times \frac{0.35}{1-0.35}} \times 100\% = 6.6\%$$

二气回收气中可燃部分的爆炸上限 $L_{f上}$ 为:

$$L_{f上} = \frac{1}{\frac{76.9}{75.6} + \frac{23.1}{15}} \times 100\% = 39.1\%$$

则二气回收气的爆炸上限 $L_{上}$ 为:

$$L_{上} = 39.1 \times \frac{1 + \frac{0.35}{1 - 0.35}}{100 + 39.1 \times \frac{0.35}{1 - 0.35}} \times 100\% = 49.7\%$$

即二气回收气的爆炸极限为: 6.6% ~ 49.7%。

2.1.2 变压吸附所产“废气”的爆炸极限

由表 2 可知, 在“废气”中, 可燃部分体积分数约占总数的(16.7 + 25)% = 41.7%, 非可燃部分约占总数的 58.3%。

用上述同样的方法可计算出“废气”的爆炸极限为: 10.2% ~ 40.5%。

即二气回收气和“废气”的爆炸极限分别为: 6.6% ~ 49.7% 和 10.2% ~ 40.5%。也即是说, 对于二气回收气, 只要其在空气中的体积分数低于 6.6% 或高于 49.7%, 系统是安全的; 而对于“废气”来说: 只要该“废气”在空气中的体积分数低于 10.2% 或高于 40.5%, 系统是安全的, 即使遇到火源, 也不会发生爆炸; 从另一角度来说, 空气在二气回收气中的体积分数高于 93.4% 或低于 50.3%, 系统是安全的; 空气在“废气”中的体积分数高于 89.8% 或小于 59.5%, 系统是安全的, 这就是我们要利用此类混合气的根本所在。

虽然这 2 种气体从理论上均可以用于催化剂的再生与活化, 但“废气”的爆炸极限范围较小, 从理论上的安全系数或从生产中的易操作性来讲, 最好利用“废气”进行催化剂的再生与活化。

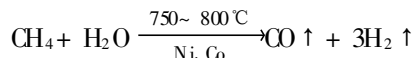
2.2 催化剂新的再生方法

根据上述理论, 在对苯胺系统进行处理时, 只要注意混合气体的爆炸极限, 使系统处于爆炸极限之外, 即可对系统进行各种处理。

在二气回收气中, N₂、Ar 等惰性气体占有一定的比重, 在高温条件下对系统置换时, 由于惰性气体 N₂、Ar 等不与氢气发生反应, 而其他如 CH₄、H₂O 也不与氢气发生反应, 因此上述 2 种混合气体可以被用来置换 H₂; 但是若在高温条件下让空气直接进入系统, 那么系统内附着在催化剂上面的低燃点“树脂状物质”发生剧烈的燃烧反应, 紧接着系统内的 H₂、CH₄ 等会立即与空气发生燃烧反应, 这些反应会放出大量的热, 会造成系统失控, 轻者会造成催化剂出现不同程度的“脱铜”现象, 严重时会使系统发生爆炸等, 因此必须将系统的温度降低到较低的程度。在低温条件下, 缓缓加入空气, 使系统处于爆炸范围之外, 此时低燃点的“树脂状物质”遇空气后发生燃

烧反应, 接着系统内的 H₂、CH₄ 遇火后也发生燃烧反应, 随着连续反应的进行, 系统内的 H₂、CH₄ 等易燃、易爆物质被耗尽, 余下的是 N₂、Ar 等惰性物质, 经分析尾气中 H₂、CH₄ 等的含量接近于 0 时, 此时才可让大量的空气进入系统。

另外, 该混合气体中的 CH₄, 在一定条件下可与水蒸气发生反应, 反应式和反应条件等可表示如下:



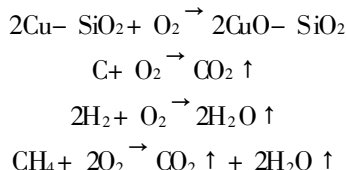
由此可见, 在催化剂再生的条件下, 系统不具备反应的条件, CH₄ 不与 H₂O 发生反应。所以, 二气回收气等混合气体, 在一定条件下是可以被用来进行催化剂的再生与活化的。

催化剂新的再生方法可作如下概述:

停止加料后, 用 99% 的氢气吹净系统中的物料, 然后使二气回收气进入系统, 渐渐用廉价的二气回收气置换 99% 的氢气; 在保持气体一定压力的条件下, 打开系统放空阀, 渐渐加大该气体的流量, 系统内的热量被气体带出系统之外, 系统温度会以较快的速度降下来, 当催化剂温度降至约 80 °C 左右时, 关闭放空阀, 慢慢加入空气, 此时催化剂表面的树脂状物质发生炭化、燃烧等反应, H₂、CH₄ 等也与空气发生燃烧反应; 分析尾气中 H₂、CH₄ 的含量, 合格后, 可适当加大空气的加入量, 由于在反应过程中放出大量的热, 注意控制系统温度, 切不可使流化床温度超过 400 °C; 当床层温度出现下降趋势时, 说明再生基本完毕; 与国内常用方法所不同的是: 接着需对系统进行降温处理。

当系统温度降至 80 °C 左右时, 再生才可算完毕, 此时可接着进行催化剂的活化处理。

利用新方法进行催化剂的再生, 系统内所要发生的反应可表示如下:



2.3 催化剂新的活化方法

采用新方法对催化剂进行活化, 其过程可简述如下: 低温下, 将二气回收气由泵前缓冲罐逐渐进入系统并将系统进行置换, 经分析尾气含氧量在 0.5% 以下时, 可对系统进行升温处理。启动氢压机和电加热系统(或用中压蒸汽进行加热)并控制二气回收

气的流量于一定范围内,在混合气的气流中以一定的速度进行升温。当温度升至 150~160 °C 时,开始进行催化剂的还原反应,该反应系放热反应,此时系统温度会突然升高,若不加以控制,会影响催化剂的活性和寿命;所以此时在注意控制系统压力的条件下,可稍稍打开放空阀并稍加大二气回收气的加入量,放出一部分“热”的气体,补充一部分低温气体,以求维持一定的升温速度,这样对催化剂的活化是非常有利的,否则会影响催化剂的寿命;在含有氢气的二气回收气气流中,氧化铜被还原为水和活性铜,水以水蒸气的形式被氮气流带出系统,而活性 Cu 则存在于硅胶载体上;在适当时候,渐渐加入纯氢气,用纯氢气替换二气回收气。在约 270~290 °C 的条件下维持 6 h 左右,然后渐渐降低系统温度,当降到一定温度范围时,即可准备投料生产。

3 效果比较

用新、旧方法对催化剂进行处理,其再生与活化结果可反映在生产控制仪表上,示意图见图 1、图 2。图中粗体实线部分是用采用旧方法所得,粗体虚线部分是采用新方法所得。

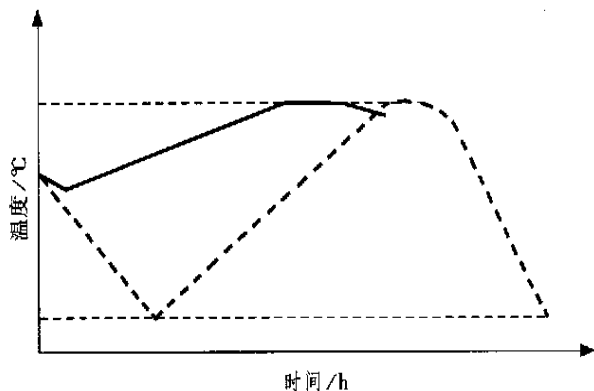


图 1 采用新、旧方法催化剂再生过程仪表显示示意图

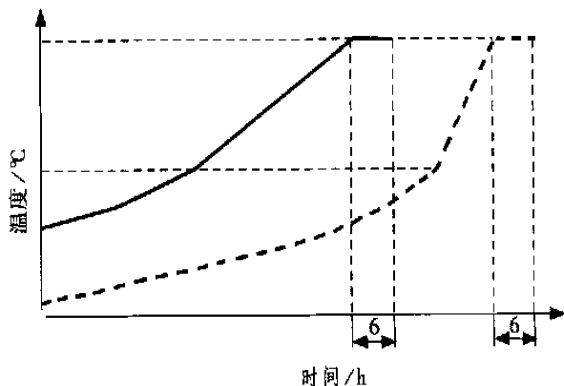


图 2 采用新、旧方法催化剂活化过程仪表显示示意图

从以上 2 个生产仪表控制图可以看出,无论利用新方法或是用旧的方法,基本上是一致的,显著差别只是所需时间的长短,即采用新方法所需时间要长于采用旧方法所用时间;但只要控制好操作,利用二气回收气进行活化,其最终结果基本相同。

用新、旧方法对催化剂进行再生与活化,其最终反映在生产中的结果见表 3:

表 3 采用新、旧方法生产应用效果比较

催化剂处理方法	w (苯胺) / %	催化剂单程寿命/d	w (催化剂中铜) / %
旧方法	≥ 99.5	43~45	14~16
新方法	≥ 99.5	41~43	14~16

4 其他催化剂再生与活化方法的尝试

4.1 利用少量纯氢气完成操作

只用 99% 的氢气来完成催化剂的再生与活化,具体操作过程如下:

(1) 催化剂的再生

系统物料吹净后,让 99% 的氢气在系统内反复循环、降温,直到系统温度降至约 80 °C 左右,再慢慢进入空气进行再生处理,该过程要注意控制空气的加入量;当系统内的氢气含量为 0 时,可适当加大空气的加入量,再生完毕后,仍要将系统温度降低到约 80 °C 左右。

(2) 催化剂的活化

低温下让纯氢气缓缓进入系统并对系统进行置换,经分析尾气含氧体积分数在 0.5% 以下时,对系统进行升温处理,当温度升至 150~160 °C 左右时,为遏制系统温度的“飞温”现象,此时系统内可加入部分“废气”,至于加入量的多少,要视当时的情况而定;然后仍然在 270~290 °C 维持 6 h 左右,最后让系统降到一定温度即可进行投料生产。

进行这样的处理,虽可完成催化剂的再生与活化,但再生过程中前后 2 个降温过程要浪费大量的时间,完成再生与活化操作所需时间约为 70 h,远远长于采用旧方法所用的时间,从经济的角度来考虑,这种方法是不可行的。

4.2 利用大量纯氢气完成操作

(1) 催化剂的再生

系统内的物料吹净后,在维持系统一定压力的前提下,打开系统放空阀(注意该阀的开启度),同时补充大量的低温氢气,将热量带出系统之外,这样就能较快地降低系统的温度,大大缩短所用时间;当系

统温度降至约 80 ℃左右时, 停止加入氢气, 然后缓慢让空气进入系统, 注意空气的加入量, 防止危险因素的发生; 分析尾气中氢气含量接近于 0 时, 再加大空气加入量; 再生完毕后, 将系统温度降至约 80 ℃。

(2) 催化剂的活化

该活化过程与 4.1 中的活化过程一样, 此处不再赘述。

进行这样的处理, 虽然所用时间较少(仍多于采用旧方法所需的时间), 但整个处理过程要耗费大量的、价格高昂的纯氢气, 所付出的代价同样是昂贵的, 于经济上来说也是不合理的, 因此在实际生产过程中也是不可行的。

5 小结

综上所述, 要完成催化剂的再生与活化, 除了传统方法外, 在实际生产中还可利用二气回收气完成催化剂的再生与活化; 利用“废气”完成催化剂的再生与活化。利用“废气”进行处理较为经济, 也更安

全。

此方法与传统的操作不同之处在于: (1) 置换系统用的不是纯氮气, 而是利用廉价的“废气”。(2) 空气进入系统的时机不一样: 原方法是在 200 ℃以上可直接进空气进行氧化反应; 而新方法是将系统温度降至很低(80 ℃以下)的程度, 而后才让空气缓缓进入系统。(3) 采用新的再生与活化方法后, 所需时间较长于原方法。

从 2 者在生产上所产生的最终效果来看, 基本没有什么差别, 说明该新方法应用于生产中是切实可行的, 对于有变压吸附生产装置的生产单位来说, 不必用纯氮也同样能完成催化剂的再生与活化, 且其优点也是明显的: 不用氮气钢瓶, 也不用为氮气而专门设立氮气储罐; 不需设空分站, 省去了操作人员等, 更省去了设备等方面的投资, 方便、实用而又经济, 在节省了生产费用的同时, 一定程度上也降低了生产成本。

Exploration on New Regeneration and Activation Method for Catalyst in Producing Aniline

LI Rong-cai, HUI Ming-you

(Kaifeng Chemical Industry Group Ltd., Kaifeng Henan 475002, China)

Abstract: In this article common regeneration and activation methods for catalysts in process of producing aniline were expounded, and a new method was also introduced. In this new method using cheap recovery gases of two kinds from synthetic ammonia completes the generation and activation, and the ground is given by terms of theory. With the use of the method, the production cost is reduced to a certain extent. To a new built unit, millions of equipment investment is thus saved.

Key words: catalyst; regeneration; activation; exploration; PSY; recovery gases of two kinds; waste gas

2003 年《塑料工业》征订启事

《塑料工业》是国内外公开发行的中央级塑料专业技术刊物, 1970 年创刊, 由中蓝晨光化工研究院、国家受力结构工程塑料工程技术研究中心、中国工程塑料工业协会树脂改性及合金专委会、全国合成树脂及塑料工业信息总站出版。本刊以技术性与信息性、合成工艺与加工应用相结合为其特色。主要栏目有: 工业评述、合成工艺与工程、树脂改性及合金、成型加工与设备、材料性能与应用、物化分析与测试、塑

料助剂与配混、新技术与产品开发, 每期有国外塑料动态、国内塑料市场、中国塑料专利, 每年有一篇国外塑料工业进展。

2003 年《塑料工业》为月刊, 大 16 开, 140 页, 每月 20 日出版, 全年 12 期定价 120 元。邮发代号: 62-71。联系电话: 028-85570801, 85558516, 传真: 028-85570801。www.plast-ind.com.cn, E-mail: office@plast-ind.com.cn