

VAH 醛加氢催化剂在异丙醇装置上的工业应用

李凤铤^{1*}, 王刚¹, 吴显军¹, 刘彦峰¹, 李建昌²

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;

2. 淄博科润化工技术有限公司, 山东 淄博 255400)

摘要:VAH 醛加氢催化剂在青岛某异丙醇装置上首次实现工业应用, 标定结果显示, 在投料负荷 105.6% 工况下, 丙酮转化率为 99.78%, 异丙醇选择性为 99.68%; 装置跟踪结果显示, 催化剂床层热点上移速率平缓, 异丙醇收率稳定且始终高于 99.0%。

关键词:醛加氢; 丙酮; 异丙醇; 催化剂

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)08-0236-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.047

Industrial application of VAH-type aldehyde hydrogenation catalyst in isopropanol plant

LI Feng-xuan^{1*}, WANG Gang¹, WU Xian-jun¹, LIU Yan-feng¹, LI Jian-chang²

(1. PetroChina Daqing Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;

2. Zibo Kerun Chemical Technology Co., Ltd., Zibo 255400, China)

Abstract:VAH-type aldehyde hydrogenation catalyst is applied in a 50,000 tons per year isopropanol plant in Qingdao, China for the first time. Calibration results show that the conversion rate of acetone reaches 99.78% and the selectivity of isopropanol reaches 99.68% under a 105.6% of feeding load. Plant tracking results show that the hot spot in the catalyst bed moves up slowly, and the yield of isopropanol remains stable and has always been higher than 99.0 wt%.

Key words: aldehyde hydrogenation; acetone; isopropanol; catalyst

随着当前工业技术的不断改进, 丙酮的产能持续增加出现过剩的情况^[1]。将丙酮转变为其衍生物或者下游产品具有十分重要的实际意义和应用价值。异丙醇是丙酮的衍生物之一, 在药品领域、化工原料中间体、电子工业及其他许多方面也有着十分重要的应用^[2]。

丙酮加氢法是工业上生产异丙醇的主要方法之一, 具有流程简单、转化率和选择性高等优点。丙酮加氢工艺中的核心技术是催化剂。近些年, 国内外诸多学者开展了相关研究。Deng 等^[3]研究了丙酮在镍系催化剂上的加氢反应, Maria 等^[4]研究了金银合金催化剂上丙酮液相加氢反应, Sanchari 等^[5]研究了铜铝混合氧化物催化剂上丙酮气相加氢反应。虽然这类研究报道颇多, 但鲜有工业应用报道。为此, 本文将 VAH 醛加氢催化剂在青岛海力加化学新材料有限公司(以下简称青岛海力加)异丙醇装置上的工业应用情况做以介绍, 以便为业内人士提供参考和借鉴。

1 催化剂简介

VAH 型醛加氢催化剂是由中国石油石油化工研究院开发的适用于气相醛加氢工艺的催化剂技术, 具有高活性、高选择性和使用周期长等优点。研发至今, 已先后在中石油、中石化和多家地方炼厂的 10 多套装置实现工业应用^[6-8], 性能达到国外同类技术先进水平。VAH 工业催化剂理化性质见表 1。

表 1 VAH 型催化剂性质

项目	指标
外观	黑色柱状
机械强度(侧压)/(N·cm ⁻¹)	≥200
堆积密度/(g·mL ⁻¹)	1.30~1.55
孔容/(mL·g ⁻¹)	≥0.15
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥35
活性组分	CuO+ZnO

表 1 数据显示 VAH 催化剂具有较高的比表面

收稿日期: 2020-07-15; 修回日期: 2021-05-24

作者简介: 李凤铤(1972-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为炼油化工催化剂研发, 通讯联系人, lfx459@petrochina.com.cn。

积和孔容,可提供更多的加氢活性位。同时,催化剂强度较高,能适应工业生产中多变的工况,从而满足企业生产需求。

2 装置介绍

青岛海力加新建1套5万t/a异丙醇装置,由淄博科润化工技术有限公司设计,该装置主要由原料蒸发系统、加氢系统、气体压缩系统和产品分馏系统构成,采用气相加氢一次通过工艺方式生产异丙醇产品,原则工艺流程如图1所示。

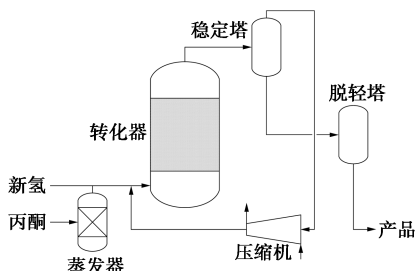


图1 异丙醇工艺流程

丙酮原料经蒸发器加热气化后与氢气一同进入加氢转化器,在加氢转化器内完成加氢反应,加氢产品经稳定塔实现气液分离,塔顶气体进入压缩机系统循环再使用,塔底馏分进入脱轻塔脱除轻组分,最终得到异丙醇产品。

3 工业应用

3.1 催化剂装填

工业催化剂的装填非常重要,装填效果达标与否与催化剂的装填量和处理能力息息相关,更为重要的是在装填过程,若催化剂床层疏密不均,易造成物料走“短路”或床层压降升高,使反应器内物料的温度分布不均,从而影响产品的质量和催化剂寿命^[9]。

催化剂的装填效果对催化剂性能的发挥至关重要,醛加氢催化剂采用测定列管压差的方式来评定装填效果是否达标。本次催化剂装填完成后,压差测定结果显示数值均在3~7 kPa之间,达到要求范围。催化剂装填过程一个很重要的环节是安装热偶列管内催化剂的装填,由于是先安装热偶后补装催化剂的顺序,所以一旦催化剂装填不当,就会出现架桥现象^[10],将直接影响装置的开停工及正常生产。

3.2 催化剂预处理

工业生产的醛加氢催化剂的活性组分是氧化

态,活性较低,只有经过活化预处理才具有较高的加氢活性,预处理过程包括干燥和还原。

干燥可有效脱除催化剂中的结晶水和干燥水,保障催化剂还原工序顺利开展。干燥阶段催化剂床层以 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 升温速率升到指定温度,并恒温若干小时,至无水放出结束。

还原是预处理过程最重要的环节。VAH催化剂为铜系催化剂,还原可将活性组分CuO还原为单质Cu,使催化剂具有较高的加氢活性。引氢还原初期,氢气体积分数控制在 $\leq 10\%$,热点由加氢转化器底部依次向顶部转移,且历经温度峰值。进入还原后期,热点逼近顶部,由于此处壳侧冷凝液未完全覆盖催化剂床层,易出现飞温现象。为此,通过实时监测热点温度变化趋势,预先调整汽包压力和新氢量,有效地避免了床层飞温。整个还原期间,工况基本稳定,每小时还原出水监测结果显示数值基本相当,还原过程平稳推进。催化剂还原阶段热偶温升情况绘于图2。

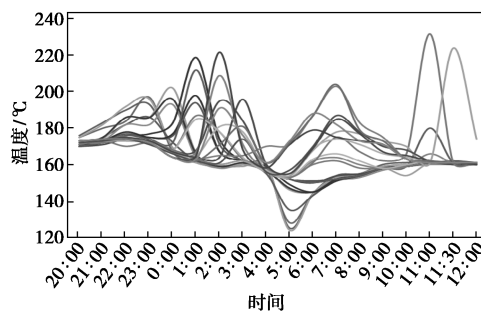


图2 催化剂还原阶段各热偶温度变化

图2显示,催化剂床层中的热偶随时间推移陆续出现明显温峰,峰值在190~240 $^{\circ}\text{C}$ 之间,还原温度较为理想。另外,还原过程未出现导致活性组分烧结的飞温现象,在还原结束后,实际计量出水量与理论还原水量相当,表明本次催化剂还原效果较佳。图中出现的温度低谷系加氢转化器壳侧保温蒸汽短暂断供所致。

3.3 装置投料

还原后的催化剂具有较高的初始活性,若在投料初期以高负荷工况生产,可能会因热点温度过高而导致加速催化剂失活,进而影响产品质量和催化剂寿命。为此,在初期投料生产时,进料不宜过高。

本次催化剂还原结束后,丙酮投料缓慢调整至额定负荷的80%,并稳定在该负荷下,此时热点位置处于底部第2、第3和第4点,温度为148~150 $^{\circ}\text{C}$,反应温度较正常工况略高,这与催化剂初活性高有

关。装置稳定运行一段时期后,对装置进行了标定,标定工况:投料负荷 105.6%、系统压力 0.35 ~ 0.40 MPa、汽包压力 0.015 ~ 0.020 MPa,此时热点在第 5 点,温度为 150℃,原料和加氢产品(出加氢转化器组分)采用 1690N 型色谱仪分析,标定结果结果见表 2。

表 2 装置标定结果 %

组分	丙酮原料 质量分数	加氢产品 质量分数	丙酮 转化率	异丙醇 选择性
丙酮	99.9812	0.2576		
异丙醇	—	99.6505		
甲醇	0.0188		99.78	99.68
重组分	—	0.0748		
其他	—	0.0171		

标定数据显示,加氢产品中异丙醇质量分数达到 99.65%,重组分含量较低,丙酮转化率和异丙醇选择性均高于 99.5%,说明丙酮单程转化率较高,催化剂表现出良好的加氢选择性。

4 装置跟踪

VAH 催化剂在青岛海力加异丙醇装置顺利完成开工后,装置处于连续稳定状态。为了解催化剂在使用期间的性能,对装置负荷、热点位置及温度等工况和加氢产品进行了定期跟踪,结果汇总形成图 3。

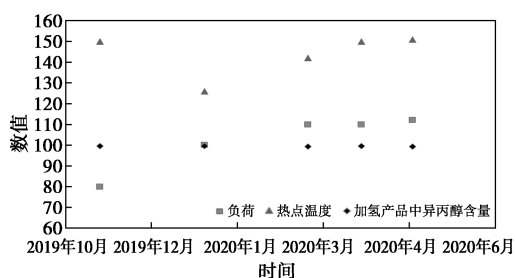


图 3 装置运转情况跟踪

由图 3 可以看出,在装置开工初期,反应温度较高,催化剂处于活性高的初活期,但随时间推移温度呈回落趋势,并最终降至 120~130℃,这一温度段为额定工况下正常反应温度。随后,当装置负荷再度提高,超过额定负荷时,反应温度也随之上升,温度的上涨归因于反应生成的热在可调工况下无法实现及时散热所致。加氢产品跟踪结果显示,不论是开工初期,还是超负荷阶段,异丙醇质量分数始终稳定在 99.0% 以上,多数时候高于 99.5%,VAH 催化剂

表现出较高的选择性及稳定性。另外说明一点,醛加氢催化剂失活速率也是考察催化剂性能的一项重要指标。在本次应用中,装置多数时间处于高负荷运转情况下,催化剂热点监测结果发现仅上移 3 个点,结合以往其他装置应用经验来看,这一失活速率较为平缓。装置跟踪结果表明 VAH 催化剂表现出良好的加氢活性和稳定性。

5 结论

介绍了 VAH 醛加氢催化剂首次在青岛海力加异丙醇装置上的工业应用,标定结果显示,在投料负荷 105.6% 工况下,丙酮转化率为 99.78%,异丙醇选择性为 99.68%,装置跟踪结果显示,催化剂床层热点上移速率平缓,异丙醇收率稳定且始终高于 99.0%。应用结果表明,VAH 催化剂具有良好的加氢选择性和活性稳定性,完全满足企业生产需求。

目前,国内丙酮产能过剩,作为衍生物之一的异丙醇有着极为广泛的应用价值。本次 VAH 催化剂成功应用于青岛海力加异丙醇装置是工业上采用加氢法制异丙醇的成功案例,相信能为业内企业提供借鉴。

参考文献

- [1] 张晓琛.丙醛常压气相催化剂加氢制正丙醇催化剂的研究[J].广州化工,2012,40(12):111-113.
- [2] 燕丰.异丙醇的生产技术及国内外市场前景[J].医药化工,2007,(10):12-15.
- [3] Deng Lidan, Cai Jingxuan, Chen Hui, et al. Effects of acetone on the hydrogenation of diisopropylimine over supported nickel catalysts [J]. Catalysis Communications, 2019, 122: 24-27.
- [4] Maria Sarno, Mariagrazia Luliano, Eleonora Ponticorvo. Catalytic hydrogenation of Acetone to isopropanol on bimetallic silver-gold nanocatalyst [J]. Key Engineering Materials, 2019, 813: 98-103.
- [5] Sanchari Basu, Narayan C Pradhan. Kinetics of acetone hydrogenation for synthesis of isopropyl alcohol over Cu-Al mixed oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 2020, 348: 1-9.
- [6] 王维晓.VAH 型气相醛加氢催化剂在正丙醇装置上的工业应用[J].化工管理,2018,(26):139-140.
- [7] 王海,沈桂明,邹华斌.VAH 气相醛加氢催化剂在辛醇装置上的工业应用[J].工业催化,2017,(5):68-69.
- [8] 宋茂成,党妍妹.国产 VAH 气相醛加氢催化剂的工业应用[J].工业催化,2008,(16):215-217.
- [9] 王伟,吴宽量,高长春.VAH 气相醛加氢催化剂在 8.5 万 t/a 辛醇生产装置的工业应用[J].能源化工,2018,39(4):38-42.
- [10] 李旭平.Z111YQ 转化催化剂的装填与保护[J].中国石油和化工标准与质量,2018,(8):85-86. ■