

工艺与设备

高纯度苯胺的大工业制备技术

蹇伟中¹,柯长颢²,方晓明²,魏飞¹,葛详³

(1.北京市绿色反应工程与工艺重点实验室 清华大学化工系反应工程室,北京 100084;
2.兰州化学工业公司有机厂,甘肃 兰州 730060;3.兰州化学工业公司工程公司,甘肃 兰州 730060)

摘要:采用清华大学研制的气体分布器、构件与两段流化床等专利技术,对兰州化学工业公司流化床制苯胺工艺进行技术改造,实现了单装置规模达 7 万 t/a 的苯胺制备的双层流化床制备苯胺工艺。新装置具有操作稳定、操作弹性大、硝基苯通量大、可促进硝基苯的深度转化、提高苯胺的纯度、催化剂寿命长、生产成本低等优点。

关键词:高纯度苯胺;两段流化床;技术改造;生产工艺

中图分类号:TQ246.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)10-0049-05

Industrial scale production of highly pure aniline

QIAN Wei-zhong¹, KE Chang-hao², FANG Xiao-ming², WEI Fei¹, GE Xiang³

(1. Beijing Key laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. The Organic Chemicals of Lanzhou Chemical Corporation, Lanzhou 730060, China; 3. The Engineering Corporation of Lanzhou Chemical Corporation, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The technology for aniline production in Lanzhou Chemical Corporation has been improved, and a two-stage fluidized bed apparatus with a yield up to 70 kt/a has been realized by adopting a patent technology of gas distributor, internals and the two-stage fluidized bed reactor of Tsinghua University. Compared with the pristine-one, the new apparatus has some advantages, such as high throughput and deep conversion of nitrobenzene, highly pure aniline, long catalyst life and the stable operation with high flexibility and at low cost.

Key words: highly pure aniline; two-stage fluidized bed reactor; technology improvement; production technology

随着聚氨酯在建筑、汽车、电器及包装材料等领域的广泛应用,聚氨酯的主要原料甲基二异氰酸酯(简称 MDI)的产量迅速提高,而导致苯胺消费量大幅度增加。目前苯胺主要用于 MDI 和橡胶助剂的生产,还可用于农药、有机颜料和医药等领域,世界年需求量在 300 万 t 左右。近年来我国苯胺及 MDI 工业发展迅速,市场需求量很大。

我国采用的苯胺制备工艺由苯的硝化、硝基苯的气相加氢及苯胺精制三大过程组成。其中硝基苯的气相加氢是过程的核心,其原理是将硝基苯和氢气同时加热到 180~200℃,然后通入流化床反应器,在 220~320℃、Cu/SiO₂ 催化剂的作用下生成苯胺^[1-3]。兰州化学工业公司已有的流化床制备苯胺技术是借鉴 20 世纪 60 年代苯酚流化床的技术而开发成功的,其主要技术特点为采用低压降的锥帽式气体分布器、百叶窗式横向折流板构件,操作气速为 0.3~0.4 m/s。但由于气体分布器压降比较低,横向构件设置过密,气速范围处在鼓泡流态化与湍动

流态化的过渡区,造成流化状态不太理想、气固接触效果不佳,使原料硝基苯无法得到深度转化。粗苯胺中硝基苯的质量含量长期处于每公斤几百至几千毫升,这样的苯胺粗品即使经过精制,也无法满足制备 MDI 级苯胺的纯度要求(即要求苯胺中硝基苯的含量不能超过 0.5~1.0 mg/kg)。同时,该类流化床的硝基苯通量小(0.15~0.20 m³·m⁻²·h⁻¹),不易放大,同时由于流态化效果不好而造成温差较大、催化剂失活较快。

为了得到能够合成 MDI 级的苯胺产品,则要控制粗苯胺产品中硝基苯的含量长期低于 50~100 mg/kg。兰州化学工业公司与清华大学化工系合作,采用清华大学所研制的气体分布器、构件与两段流化床等专利技术对现有苯胺生产技术进行改造。新技术的特点是:①采用高压降的气体分布器和较高的操作气速,保证催化剂处于良好的流化状态。②采用脊型构件,既能有效破碎气泡,又不阻碍催化剂的剧烈运动,进行良好的换热。③采用两段流化

床新技术^[4-8],可有效抑制流化床中的气体返混^[1-3,9-11],增加了硝基苯转化的推动力,促进了硝基苯的深度转化,在一个反应器中达到高效转化硝基苯、制备高纯度苯胺的目的。

1 原理介绍与试验过程

新型流化床的直径为 4.5 m,高 30 m,生产能力为 7 万 t/a,见图 1(b)。主要技术是采用高压降的变质量流环管式气体分布器(阻力降约 15 kPa),8、9、10 层装有开孔率为 50% 的脊型构件,换热面积为 500~700 m² 的换热器、旋风分离器以及两段流化床结构^[6-8]。在流化床中部安装二次分布板(阻力降约为 2~3 kPa),在高速气流的作用下,部分催化剂被携带至二次气体分布板上方。控制二次分布板的开孔率,在其上方形成一个催化剂密相区^[4-7]。其催化剂密相区的高度由设置在流化床外侧的外置溢流管[通量为 300~400 kg/(m²·s)]控制,多余的催化剂会沿着外置溢流管返回反应器底部的催化剂密相区^[6]。这样在一个流化床中就同时存在 2 个高度不同的催化剂密相区。控制反应器底部的催化剂的密相区高为 6~7 m,平均温度为 250~290℃;而控制反应器上部的催化剂密相区高为 1 m,温度为 210~220℃。本文通过改变床内温度、催化剂的量及气速,详细考察了新型流化床反应器中硝基苯的转化及催化剂的失活情况。

试验所用的新鲜氢气由甲烷水蒸气转化及水煤气变换过程得到,经变压吸附装置后,纯度达 98% 以上。硝基苯由苯硝化及精制而得,纯度 > 99.6%。

反应器入口压力 0.08~0.09 MPa,出口压力为 0.03~0.04 MPa。试验过程中硝基苯的投料量为 10~11 m³/h,氢气与硝基苯的摩尔比为(12~14):1,多余的氢气经压缩机循环使用。粗苯胺中的硝基苯用极谱法测量。

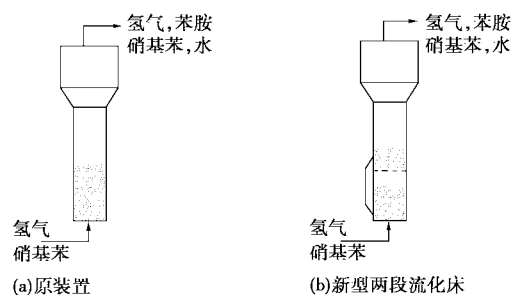


图 1 不同结构的苯胺流化床反应器

催化剂为工业用 Cu/SiO₂ 催化剂,平均粒径为 290 μm,堆积密度为 650 kg/m³,铜质量分数为 16%~18%。不同试验状态下,催化剂的装填量不同,可由硝基苯的投料量及硝基苯的重量、空速进行反算。

由于硝基苯加氢制备苯胺的转化率较高,所以本文中用粗苯胺中硝基苯的浓度来表示催化剂的活性。一般来说,粗苯胺产品中的硝基苯浓度越低,说明硝基苯转化率越高。当粗苯胺产品中的硝基苯含量低于 50~100 mg/kg 时,经过简单的精制,就能够达到制备 MDI 级苯胺的要求。

为了详细说明不同结构流化床的效果,本文将新装置与原装置(直径为 3 m,高为 25 m,生产能力为 2 万 t/a,图 1)的操作状态进行了对比。由于 2 个反应器的直径与高度不同,本文采用高径比(L/D)来对比在不同轴向位置的温度分布情况。

(上接第 48 页)

表 1 应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的活性炭电极不同电流密度下的比容量

电流/mA	电流密度/m·A·g ⁻¹	放电容量/mA·h	比容量/F·g ⁻¹
0.1	14.29	0.105	62.1
0.2	28.57	0.095	56.2
0.3	42.86	0.093	55.0
0.4	57.14	0.092	54.4
0.5	71.43	0.091	53.8
0.6	85.71	0.088	52.0

3 结语

亚硫酸丁烯酯作为新型亚硫酸酯类有机溶剂具有良好的热学属性和电化学性能,应用于活性炭双电层电容器中表现出良好的电容特性,具有高的充

放电容量和较好的大电流性能,表明以亚硫酸丁烯酯 BS 为基的电解液在活性炭双电层电容体系中具有稳定的电化学行为,作为独立电解质材料可以得到有效的应用。

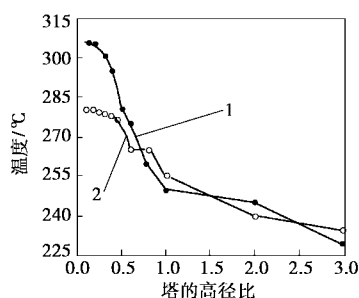
参考文献

- [1] Xu K. [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4303-4417.
- [2] Whittingham M S. [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4271-4301.
- [3] Union Carbide Corp. Nonaqueous battery with ethylene glycol sulfite electrolyte solvent [P]. US 3547703, 1970-12-15.
- [4] Wrodnigg G H, Wrodnigg T M, Besenhard J O, et al. [J]. Electrochem Commun, 1999, 1(3-4): 148-150.
- [5] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(2): 470-472.
- [6] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 592-594. ■

2 试验结果与讨论

2.1 不同流化床反应器内轴向温度分布对比

在放热反应体系中,流化床中的轴向温度分布在一定程度上能够反映其流态化状态。一般来说,气固运动剧烈,有利于增强气固接触,流态化效果好,有利于热量传递,从而使轴向温差减小。由图2可知,在催化剂正常运行情况下,在原来装置中制备苯胺时,气体分布器区的温度可达290~305℃,然后沿着轴向高度逐渐降低。而在第一段密相顶部时,温度降为230~240℃,温度分布极不均匀。这主要是由于在原来的流化床设计中,气体分布器阻力低(仅为3 kPa),初始流化状态不好,并且流化床中横向构件层数(每隔0.5 m一层)太多阻碍了催化剂的运动;同时由于催化剂颗粒较大,较低的气速(0.3~0.4 m/s)无法将其有效悬浮,也造成催化剂运动不剧烈。这几个因素决定了气固、相的湍动不太剧烈,催化剂堆积紧密,催化剂间的换热速率也不够大,轴向温差>60℃。



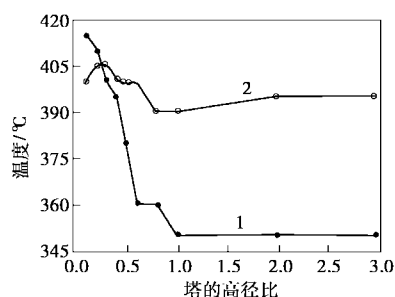
1—原装置;2—新装置

图2 硝基苯加氢过程中不同反应器的轴向温度分布

当采用清华大学研制的新型高压降管式分布器、新型脊型构件(层数较少)及在较高气速操作的条件下,气、固相的湍动程度大幅度增加,表现为第一段密相中固体混合剧烈,换热能力增强。气体分布器区的温度降为280℃左右,而在其上方3~4 m处,反应器的温度仍为270~275℃,说明这一段内轴向气、固混合效果良好,浓度均一旦温度均一。只有当到达硝基苯转化完全,不再有反应热时,密相区上方的温度才略微下降。虽然在两种反应器中,均表现为床层底部气体分布器区的温度最高,而后沿着轴向逐渐降低的趋势。但新型反应器的轴向温差要比原来的反应器的轴向温差小15~25℃。而温度差减小也使催化剂受的热应力降低,可有效避免其

粉化。

同理,如图3所示,在通空气进行催化剂再生的情况下,也有类似现象。相比较而言,在新型流化床中,最高温度较低,且整个催化剂密相区的温度比较均匀。而在原来的装置中温度很高,先是反应器底部的催化剂得到再生,然后再沿轴向方向向上逐渐延伸,类似于固定床中催化剂的再生情况。根据计算可知,当使用同样规模的不同反应器时,新型流化床中的催化剂的再生周期要比原来的流化床中的催化剂的再生周期缩短1倍,可有效延长催化剂正常运行时间,同时节省了催化剂再生成本。由于铜催化剂不耐高温,在新型流化床中的再生时间短,温度均匀,有利于保持其活性。

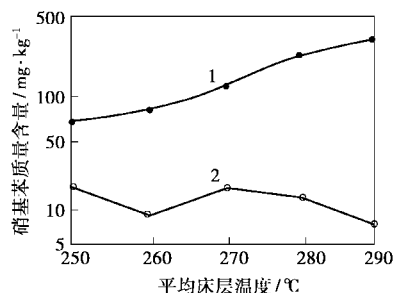


1—原装置;2—新装置

图3 催化剂再生过程中不同反应器的轴向温度分布

2.2 温度影响对比

由于原装置中的流态化效果差,有部分硝基苯从气泡中短路,造成硝基苯转化深度不够^[2,9-11]。



1—原装置;2—新装置

图4 不同平均温度下不同反应器中硝基苯的转化程度

如图4所示,在原来的流化床中,在250~290℃的范围内,均不能将粗苯胺中的硝基苯的含量降低至50 mg/kg以下。相比较而言,在新型反应器中,由于改善了流态化效果,使气泡变小并能有效防止其长大,增加了气固接触效果;同时由于第二层气体

分布板的阻隔作用,抑制了气体返混^[5,7-8],可大幅度提高硝基苯的转化率。在平均反应温度为 250 ~ 290℃时,粗苯胺中硝基苯的含量均 < 20 mg/kg。同时,在原来的装置中,硝基苯的转化率会随着平均操作温度的上升而下降,这主要与反应器中存在热点及高温下催化剂的积碳失活相关。而在新型的流化床中,由于第二段温度很低,该段的催化剂始终处于一个良好的活性状态,可以弥补下面催化剂的活性损失,从而能够有效转化硝基苯,制备纯度很高的苯胺产品。

2.3 硝基苯空速的影响

如图 5 所示,在原来的装置中,提高硝基苯空速时,硝基苯的转化率随空速的升高而迅速降低,说明在这种反应器中的催化剂无法满足高空速的要求。只有当硝基苯的空速小于 0.3 kg/(kg·h)(单位质量催化剂在单位时间内转化硝基苯的量)时,粗苯胺产品中的硝基苯含量才会小于 100 mg/kg,这与商用催化剂适用的空速范围[约为 0.18 ~ 0.25 kg/(kg·h)]是一致的。但是在新型的两段流化床中,硝基苯转化率在不同空速下基本稳定,即使硝基苯空速达到 0.5 kg/(kg·h)时,粗苯胺中硝基苯的含量仍 < 20 mg/kg。由于两段流化床中下面一段的转化规律与原来装置中的规律基本相同,造成这种差异的原因主要在于新型反应器中第二段催化剂密相的作用。根据取样测量硝基苯含量可知,当硝基苯的空速超过 0.3 kg/(kg·h)时,在新型反应器的第一段出口的硝基苯含量约为 840 mg/kg,但经过第二段催化剂密相区后,就会基本上完全转化,这说明采用第二分布板,减少了气体的返混^[4-8],从而增加了硝基苯转化的推动力,取得了良好的效果。由于第二段催化剂密相区的催化剂的量只占总催化剂的量的 10% ~ 20%,同时第二分布板与外置溢流管的结构均比较简单,这种新型流化床具有结构改动小而效果明显的优点。

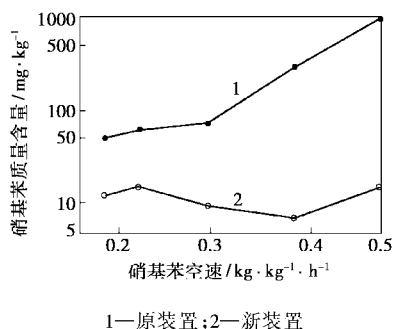


图 5 不同空速下不同反应器硝基苯转化程度

2.4 催化剂寿命

催化剂的操作寿命也是衡量反应器技术的一个重要指标,结合长期的工业实践及不同空速下的催化剂积碳量的变化趋势和现场操作状况,总结了在不同空速下,当粗苯胺中硝基苯含量超过 100 mg/kg 时催化剂的运行周期,见图 6。

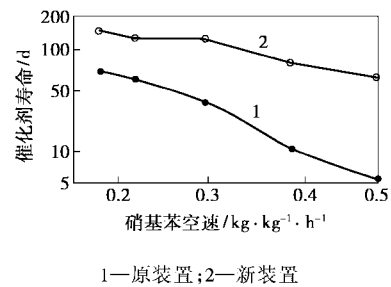


图 6 不同反应器中不同空速下催化剂的寿命对比

由图 6 可知,虽然在不同的反应器中的催化剂寿命均随着硝基苯空速的增加而单调下降,但在新型反应器中的催化剂的寿命要长得得多。在不同的空速下操作,催化剂的寿命均大于 60 天。而在催化剂的正常空速下操作时,催化剂的寿命可达 150 天左右。该结果是相同条件下、原来的装置中催化剂寿命的 2 ~ 3 倍。这样就可有效提高连续操作时间,减少催化剂再生次数,大大降低操作成本。

催化剂的失活或寿命降低主要是由于硝基苯与苯胺的化合或反应中间产物羟胺等的聚合,直至积碳引起的^[12-16],高的氢气与硝基苯的摩尔比有利于硝基苯与反应中间产物的快速转化,根据取样分析发现,新型流化床中第二段催化剂密相区的氢气与硝基苯的摩尔比可高达 50,所以能够有效抑制积碳。

由此可见,由于两段流化床的特殊结构,在总的氢气与硝基苯的摩尔比不变的情况下,在反应器的上部创造了一个高的氢气与硝基苯的摩尔比的区域,从而取得了良好的反应效果。

国际上有流化床与固定床串联以降低硝基苯的含量的技术。但由于固定床的换热效果较差,大量的反应热不易移出,易造成催化剂烧结失活,并且固定床的床层压降与操作气速关系较大,一般为加压的低气速操作,基本不适于常压操作。而该技术在一个反应器中就能达到深度转化硝基苯制备高纯度苯胺的目的,设备投资少、操作简单,既可常压操作,又可加压操作,具有较大的灵活性与适用性。

3 结论

使用新型的两段流化床反应器(包括高压降的变质量流管式气体分布器、脊型构件及两段流化床结构等关键技术),不但有效改善了流态化效果、增强了气、固接触效果,而且有效抑制了气体的返混,促进了硝基苯的深度转化;同时,在反应器的不同轴向高度上提供了不同的氢气与硝基苯的摩尔比,可延长催化剂的寿命,并可使催化剂在较宽的硝基苯空速范围内使用,操作弹性增大。该技术在工业规模的反应器上成功运行,可有效提高苯胺的纯度(质量),降低消耗,满足制备 MDI 级苯胺的大规模生产要求。

(感谢中国石油勘探研究院炼化所陈振京教授及兰州化学工程公司丁军副总经理所提宝贵意见及支持。)

参考文献

- [1] 阎铁林.[J]. 化学反应工程与工艺,1990,6(4):86-92.
- [2] 满金声.[J]. 化学反应工程与工艺,1988,4(1):64-74.
- [3] 汪智闯,景山,魏飞.[J]. 化学反应工程与工艺,2001,17(3):278-281.
- [4] Shnaider G S.[J]. Chemical Engineering Journal,1988,38(2):97-109.
- [5] Kannan C S,Rao S S,Varma Y B G.[J]. Powder Technology,1994,78(3):203-211.
- [6] 葛伟中,周华群,汪展文,等.[J]. 石油化工,2002,31(6):444-446.
- [7] 清华大学.硝基苯气相加氢制备苯胺的装置及方法[P].CN 200310100201.0,2003-10-10.
- [8] Diao S G,Qian W Z,Luo G H, et al.[J]. Applied Catalysis A:General,2005,286(2):31-35.
- [9] Farag H T,Ege P E,Grislingas A, et al.[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering,1997,75(10):851-860.
- [10] Sotudeh-Gharebaagh R,Chaouki J.[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering,2000,78(1):65-74.
- [11] Cents A H G,Kersten S R A,Brilman D W F.[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2003,42(22):5506-5515.
- [12] Petrov L,Kumbilieva K,Kirkov N.[J]. Applied Catalysis,1990,59(1):31-43.
- [13] Amon B,Redlingshofer H,Klemm E, et al.[J]. Chemical Engineering Process,1999,38:395-404.
- [14] Burge H D,Collins D J,Davis B H.[J]. Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development,1980,19(3):389-391.
- [15] Wisnlak J,Klein M.[J]. Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development,1984,23(1):44-49.
- [16] Yeong K K,Gavriilidis A,Zapf R, et al.[J]. Catalysis Today,2003,81(4):641-651. ■

霍尼韦尔签订联盟协议, 拓展 UNISIM 设计仿真方案

霍尼韦尔于2005年9月5日在北京宣布与 Infochem 计算机服务有限公司(Infochem)、Neotechnology 咨询有限公司(Neotec)、Scandpower 石油技术公司(Scandpower)和斯伦贝谢加拿大有限公司(Schlumberger)签定联盟协议,作为霍尼韦尔为过程控制业提供的 UniSim™ 离线仿真解决方案的组成部分。

这些联盟协议是这些工程技术供应商在一系列持续协作方面取得的最新进展,联盟的供应商在 UniSim 设计方面都有独到的专业知识。合作联盟的目标是为霍尼韦尔客户提高运营的透明度,增强效率,削减成本,提升盈利能力。

根据联盟协议,霍尼韦尔将提供:

① InfoChem 的多相闪蒸选项(MultiFlash),用于复杂混合物的相行为计算。

② Neotec 的 PIPESYS 选项,用于管道中单相和多相流的综合模拟,同时 Neotec 的黑油选项(Black Oil),还可以用于计算那种很难确定组分的石油流体的相态行为。

③ Schlumberger 的 AMSIM,用于气、液脱硫工艺的严格过程模拟。

④ Scandpower 的 OLGAS 两相和三相流选项,可用于管道中多相流特性的计算,另外,还可以通过已有接口,与 Scandpower 的 OLGAS 2000 连接,实现油井井管中多相流的瞬态模拟,以及井上管线和管网模拟。(张晰)

GE 展出创新的医用塑料树脂及有机硅材料

在2005年9月13—15日首届“国际医疗设备设计与技术展览会暨研讨会”(MEDTEC China)GE 高新材料集团展示了其在医疗设备领域的最新成果,例如 IN-SORB® 120 皮下手术缝合器和 Airplus® Invisigel™ 透气鞋垫。此外,GE 还介绍了其专为医疗保健业设计的 GE 专业材料技术(包括新型 Lexan® 树脂牌号)的优势。

在过去一年里,GE 开发出了新型的生物适合性的材料,具有更好的防水性、更强的流动性和脱模性、更高的杀菌力以及优秀的整体材料性能。该公司还扩大了其在美国印第安那州 Garrett 市的工厂,使得医疗保健方面的客户得以根据需要自行设计高黏度弹性体和液态有机硅弹性体的加工生产(包括配方设计、混合、配合和共混能力),并已将全球致力于医疗保健业的团队规模扩大为原来的3倍。(张静)

德固赛天大(辽阳)化学助剂有限公司正式投入运行

新成立的德固赛天大(辽阳)化学助剂有限公司前不久已正式运营。德固赛集团通过德固赛(中国)投资有限公司拥有德固赛天大的70%资产,而合资的另一方辽阳东电第四公司拥有30%的股份。该合资企业位于辽宁省辽阳市,生产紫外线光稳定剂的中间体哌啶已二胺(HMBTAD)。公司拥有员工110名,预计销售额约为人民币3000万元。(李绍哲)