



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103537300 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201210239828. 3

CN 1213589 A, 1999. 04. 14, 权利要求 1-2,

(22) 申请日 2012. 07. 12

说明书第 1 页第 2 段.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李娇

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 齐国祯 钟思青 王菊

(51) Int. Cl.

*B01J 23/94*(2006. 01)

*B01J 23/72*(2006. 01)

*C07D 209/08*(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20030144129 A1, 2003. 07. 31, 权利要求  
书.

CN 101270024 A, 2008. 09. 24, 实施例.

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

生产吡啶催化剂的再生活化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产吡啶催化剂的再生活化方法,主要解决现有技术中的吡啶催化剂的再生活化方法问题。本发明通过采用主要包括以下步骤:(1) 切出原料,用氢气吹扫系统用惰性气体置换系统;(2) 通入空气进行催化剂再生;(3) 当空气进料阀全开,反应器温度仍然呈现下降趋势时,表明再生过程结束;(4) 用惰性气体吹扫系统;(5) 将反应器升温至 160 ~ 190℃;(6) 向反应器内通入氢气进行活化;(7) 当反应器床层温度呈现持续下降趋势时,活化结束;(8) 准备投料生产的技术方案,较好地解决了该问题,可用于吡啶的工业生产中。

1. 一种生产吡啶催化剂的再生活化方法, 主要包括以下步骤:

(1) 切出原料, 用氢气吹扫系统后关闭氢气进料阀门, 然后用惰性气体置换系统, 直至惰性气体中氢气体积含量小于 0.5%;

(2) 通入空气进行催化剂再生, 控制温升速度小于 50℃ / 小时, 控制再生温度不超过 420℃;

(3) 保持反应器压力以表压计在 0.02 ~ 0.2Mpa 之间, 当空气进料阀全开, 反应器温度仍然呈现下降趋势时, 表明再生过程结束;

(4) 关闭空气进料阀门, 并开启辅助热源对惰性气体进行升温至 100 ~ 350℃, 用惰性气体吹扫系统, 直至惰性气体中氧气体积分数小于 0.5%;

(5) 控制反应器升温速度小于 50℃ / 小时, 将反应器升温至 160 ~ 190℃;

(6) 开启氢气进料阀门, 向反应器内通入氢气进行活化, 控制反应器温度在 250 ~ 280℃;

(7) 当反应器床层温度呈现持续下降趋势时, 活化结束;

(8) 准备投料生产;

其中, 催化剂为 Cu 基催化剂, Cu 的负载质量百分数为 0.5 ~ 30%, 载体为 SiO<sub>2</sub>; 惰性气体为氮气。

2. 根据权利要求 1 所述生产吡啶催化剂的再生活化方法, 其特征在于所述反应器为固定床或流化床。

3. 根据权利要求 2 所述生产吡啶催化剂的再生活化方法, 其特征在于所述反应器为流化床。

4. 根据权利要求 1 所述生产吡啶催化剂的再生活化方法, 其特征在于所述空气再生时间保持在 4 ~ 8 小时; 氢气活化时间保持在 4 ~ 8 小时。

5. 根据权利要求 1 所述生产吡啶催化剂的再生活化方法, 其特征在于所述再生过程中反应器温度通过空气流量阀门来控制; 活化过程中反应器温度通过氢气流量阀门来控制。

6. 根据权利要求 1 所述生产吡啶催化剂的再生活化方法, 其特征在于所述辅助热源为电加热炉、高温蒸汽。

## 生产吡啶催化剂的再生活化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产吡啶催化剂的再生活化方法,尤其针对于由苯胺和乙二醇为原料制备吡啶的催化剂的再生活化方法。

### 背景技术

[0002] 吡啶是制备医药、农药、香料、染料和饲料添加剂的重要原料,是重要的杂环精细化工中间体。目前全球的生产能力为 7000t/a。随着其应用研究的发展,由其衍生出许多重要的高附加值的医药和农药,特别是目前吡啶衍生物色氨酸的市场需求增长迅速,仅此一项全球远景需求量在 100000t/a。因此,吡啶的市场前景十分广阔。

[0003] 目前工业上主要采用邻氯甲苯多步法合成吡啶。邻氯甲苯经氯化、氰化、氨化、脱水制得吡啶满,然后脱氢而得吡啶。由于合成步骤繁多,分离过程繁杂,能耗大,成本高,而且制备过程产生大量的废弃物而造成环境污染。我国目前主要应用这种落后的方法生产吡啶,而与此同时,我国现在成功地实现了吡啶合成色氨酸的工业化,因此,急需替代的工艺简单、环境友好和成本价廉的合成吡啶的新技术。

[0004] 以苯胺和乙二醇为原料多相催化一步法合成吡啶不仅原料价格低廉,生产成本低,操作工艺简单,环境友好,具有明显的优点,是合成吡啶最有前途的一种。20 世纪 80 年代日本对该催化剂进行了大量的相关研究。Matsuda 等发现 Cd、Cu、Ag 和 Zn 等催化剂对苯胺和乙二醇一步法合成吡啶的反应都具有一定的活性(美国专利 4436917)。在 350℃、常压下,固定床反应中吡啶的收率都在 20% 以上(因苯胺过量,以乙二醇计)。其中 Ag/SiO<sub>2</sub>-ZnO 催化剂的吡啶收率达到 40% 以上。但是实验也发现一个主要的问题:催化剂在数小时失活,收率直线下降。这主要是由于苯胺和吡啶都含有拥有孤对电子的 N 原子,这些物质在催化剂上的化学吸附特别强,很难脱附,很容易造成催化剂积碳失活。

[0005] T. Honda 等研制了 Ag-Co/SiO<sub>2</sub>-ZnO 催化剂(欧洲专利 0427287)。他首先用水玻璃和硝酸锌共沉淀法制备比表面为 240m<sup>2</sup>/g 的 SiO<sub>2</sub>-ZnO 载体,然后用分浸法先后负载 0.6%Co 和 11%Ag,制得 Ag-Co/SiO<sub>2</sub>-ZnO 催化剂。结果表明,在 1.0MPa、375℃ 条件下,在固定床反应器中,Ag-Co/SiO<sub>2</sub>-ZnO 催化剂上苯胺和乙二醇一步法合成吡啶的收率达到 78%,同时催化剂的稳定性能比较好。而且该催化剂可以通过烧碳再生,再生后催化剂的性能基本不变。

[0006] 最近,国内也开始进行了此项研究。文献报道了(催化学报, 2003, V24(6), 471-474) 浸渍法研制了 Ag/SiO<sub>2</sub>和 Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂,并考察了苯胺、乙二醇一步法合成吡啶的催化性能。两种催化剂的吡啶收率可达到 80% 左右,但是催化剂很快失活,反应 3 小时后催化剂的收率下降很多。

[0007] 吡啶催化剂一般均具有失活而需要再生的问题,现有技术尚无此问题的解决方法,本发明有针对性的解决了该问题。

### 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中的吡啶催化剂的再生活化方法问题,提

供一种新的生产吡啶催化剂的再生活化方法。该方法用于吡啶的生产中,具有安全性高、再生活化周期短的优点。

[0009] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:一种生产吡啶催化剂的再生活化方法,主要包括以下步骤:(1)切出原料,用氢气吹扫系统后关闭氢气进料阀门,然后用惰性气体置换系统,直至惰性气体中氢气体积含量小于 0.5%;(2)通入空气进行催化剂再生,控制温升速度小于 50℃/小时,控制再生温度不超过 420℃;(3)保持反应器压力以表压在 0.02~0.2Mpa 之间,当空气进料阀全开,反应器温度仍然呈现下降趋势时,表明再生过程结束;(4)关闭空气进料阀门,并开启辅助热源对惰性气体进行升温至 100~350℃,用惰性气体吹扫系统,直至惰性气体中氧气体积分数小于 0.5%;(5)控制反应器升温速度小于 50℃/小时,将反应器升温至 160~190℃;(6)开启氢气进料阀门,向反应器内通入氢气进行活化,控制反应器温度在 250~280℃之间;(7)当反应器床层温度呈现持续下降趋势时,活化结束;(8)准备投料生产。

[0010] 上述技术方案中,所述反应器为固定床或流化床,优选方案为流化床;所述催化剂为 Cu 基催化剂,Cu 的负载质量百分数为 0.5~30%,载体为 SiO<sub>2</sub>;所述空气再生时间保持在 4~8 小时;氢气活化时间保持在 4~8 小时;所述再生过程中反应器温度通过空气流量阀门来控制;活化过程中反应器温度通过氢气流量阀门来控制;所述辅助热源为电加热炉、高温蒸汽等;所述惰性气体为氮气。

[0011] 本发明所述的 Cu 基催化剂采用常规的浸渍法制备,选择市售的载体。在活化过程中,当温度升至 160~190℃时,注意防止温度突升造成催化剂活性组分半熔而降低活性。在再生后期,注意流化床顶部温度的变化情况如果温度升高速度过快,应立即关小压缩空气阀,减少空气进入量,待温度稳定后再缓慢开大压缩空气阀。

[0012] 本发明人通过研究发现,由苯胺和乙二醇制备吡啶的催化剂的失活有显著的特点,由于原料乙二醇的特性,在催化剂上形成的积碳形态与传统的铜硅胶催化剂不同,需要在再生和活化过程中进行考虑。采用本发明的方法,在保障安全性的角度出发,用氮气置换系统合格后,通入空气再生,严格控制空气流量和再生温度,防止催化剂发生不可逆失活,再生完成后,用高温氮气置换系统合格,然后通入氢气进行活化,严格控制氢气流量和活化温度。本发明的方法,安全可靠,再生周期较短。

[0013] 采用本发明的技术方案:所述反应器为固定床或流化床,优选方案为流化床;所述催化剂为 Cu 基催化剂,Cu 的负载质量百分数为 0.5~30%,载体为 SiO<sub>2</sub>;所述空气再生时间保持在 4~8 小时;氢气活化时间保持在 4~8 小时;所述再生过程中反应器温度通过空气流量阀门来控制;活化过程中反应器温度通过氢气流量阀门来控制;所述辅助热源为电加热炉、高温蒸汽等;所述惰性气体为氮气,取得了较好的技术效果。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

## 具体实施方式

### [0015] 【实施例 1】

[0016] 在苯胺、乙二醇制备吡啶的过程中,催化剂采用 Cu/SiO<sub>2</sub>,Cu 的负载质量百分数为 20%,反应器为固定床或流化床。当催化剂需要再生时,反应器切出原料,用 99% 的氢气吹扫系统后关闭氢气进料阀门,然后用氮气置换系统,直至氮气中氢气体积含量小于 0.5%,随

后通入空气进行催化剂再生,逐渐开打空气进料阀门,控制温升速度在 35 ~ 50℃ / 小时之间,控制床层温度在 375℃,并保持反应器压力以表压计在 0.14 ~ 0.15Mpa,保持在 5 小时左右,当空气进料阀全开,反应器温度仍然呈现下降趋势时,表明再生过程结束,关闭空气进料阀门,并开启电加热炉对氮气进行升温至 250℃,用氮气吹扫系统,直至氮气中氧气体积分数小于 0.5%,控制反应器升温速度在 40 ~ 50℃ / 小时之间,将反应器升温至 180℃,开启氢气进料阀门,向反应器内通入氢气进行活化,通过控制氢气进料阀门控制反应器温度在 260℃左右,保持此状态在 5 小时左右。当反应器床层温度呈现持续下降趋势时,活化结束。调整反应器温度至反应所需温度后,通入原料苯胺、乙二醇继续生产。

[0017] 整个再生、活化过程的时间一般在 15 小时内完成。

[0018] 显然,采用本发明的方法,安全性高,再生周期短,具有较大的技术优势,可用于吡啶的工业生产中。