

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 实用新型专利说明书

B01J 8/24 (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01)
C07C 211/46 (2006.01)

专利号 ZL 200420115831.5

[45] 授权公告日 2006年2月15日

[11] 授权公告号 CN 2757912Y

[22] 申请日 2004.11.30

[21] 申请号 200420115831.5

[73] 专利权人 中国石化集团南京化学工业有限公司磷肥厂

地址 210048 江苏省南京市六合区南京化学工业有限公司磷肥厂

共同专利权人 清华大学

[72] 设计人 蹇伟中 潘正中 魏飞 张伟 董安城

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司

代理人 李光松

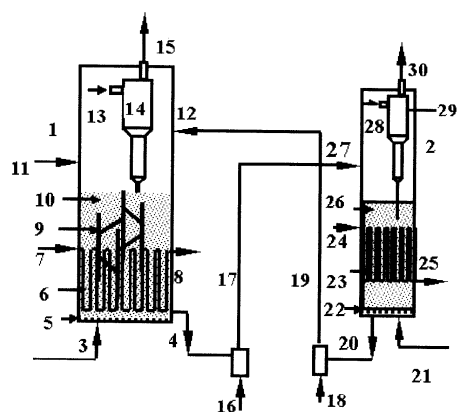
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 实用新型名称

苯胺制备与催化剂再生联立装置

[57] 摘要

本实用新型公开了属于化工设备领域，特别涉及一种苯胺制备与催化剂再生联立装置。该联立装置包括一个制备苯胺的流化床与一个催化剂再生的流化床反应器，及设置在两个流化床之间的用于催化剂输送的管道及固体输送装置。可随时调节制备苯胺反应器内的催化剂的结焦状态，从而达到高效转化硝基苯并高选择性生成苯胺的目的。本实用新型具有可调变催化剂的活性与选择性，提高苯胺纯度与收率，同时可使制备苯胺反应器连续操作而不停车，提高生产苯胺的强度，及降低整个系统停车进行催化剂再生及重新启动时的操作成本。



1.一种苯胺制备与催化剂再生联立装置，其特征在于：所述苯胺制备与催化剂再生联立装置为由输送管道及固体输送装置将制备苯胺的流化床反应器和催化剂再生的流化床反应器直接连接起来，即在反应器（1）的底部设置气体原料的入口（3），将气体分布器（5）安装在反应器（1）的底部，然后在其上部设置换热器（6），同时将构件（9）固定在换热器（6）的垂直钢管上，并且在反应器（1）壁上与中部设立换热器吊架，将换热器（6）的管束与构件（9）固定，在反应器的上部设立气固分离机构（14），将气固分离机构（14）与反应器内壁相连固定，同时将气固分离机构（14）的出口与反应器（1）顶部相连，作为反应器的出口（15），在反应器（1）的中部与下部分别设立催化剂入口（11）、再生后催化剂的入口（12）与失活催化剂的出口（4）；同理，在再生反应器（2）的底部设置再生气体原料的入口（21），将再生气体分布器（22）安装并固定在再生反应器（2）的底部，然后在其上部设置再生换热器（23），再生换热器入口（24）和再生换热器出口（25）穿过再生反应器（2）壁后并与再生反应器壁密封固定；在再生反应器壁上和中部设立换热器吊架，将再生换热器（23）的管束固定；在再生反应器的上部设立气固分离器（29），将气固分离器（29）与再生反应器内壁相连固定，同时将气固分离器的出口（30）与再生反应器（2）顶部相连；在再生反应器的中部与下部分别设立失活催化剂的入口（27）与再生后的催化剂的出口（20），将苯胺流化床的催化剂出口（4）与再生反应器的催化剂入口（27）以管道（17）相连，同时在管道（17）上设置固体输送装置（16），将再生反应器的催化剂出口（20）与苯胺流化床的再生后催化剂入口（12）以管道（19）相连，同时在管道（19）上设置固体输送装置（18），这样就构成了一个完整的苯胺制备与催化剂再生的联立装置。

2.根据权利要求1所述苯胺制备与催化剂再生联立装置，其特征在于：所述的催化剂再生反应器的直径与高度分别是制备苯胺流化床反应器的直径与高度的 $1/4\sim 2/3$ 及 $1/4\sim 1$ 。

3.根据权利要求1所述苯胺制备与催化剂再生联立装置,其特征在于:在固体输送装置的内腔中主输送风入口管道的插入内腔(44)中的高度高于固体入口(43)的位置,在内腔中设置一横向隔板式气体分布器(42)将松动风的入口(41)与主输送风的入口(40)分别设置在不同的区域,该固体入口(43)分别与失活催化剂的出口(4)、再生反应器的催化剂出口(20)相连接;气体及固体混合物的出口(45)分别与输送固体的管道(17)或(19)相连接。

苯胺制备与催化剂再生联立装置

技术领域

本实用新型属于化工设备及催化剂处理技术领域，特别涉及由硝基苯气相加氢的一种苯胺制备与催化剂再生联立装置。

背景技术

苯胺是一类非常重要的化工产品。随着聚氨酯在建筑业、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, 由苯胺制备而得)的产量迅速提高，导致苯胺消费量的大幅度增加。目前苯胺主要用于MDI和橡胶助剂的生产，还可用于农药、有机颜料和医药领域等，世界的年需求量约在300万吨左右。

目前工业化生产苯胺的方法有四种，即硝基苯液相加氢法，硝基苯气相加氢法，苯酚氨化法及铁粉还原法。其中铁粉还原法由于生成苯胺的质量较差，而逐渐被淘汰。苯酚氨化法则强烈依赖于苯酚的来源，而硝基苯液相加氢法所用催化剂为铂或钯催化剂，价格昂贵且回收困难。而大多数厂家均采用硝基苯气相加氢法制备苯胺。其基本原理是将硝基苯和氢气加热到200℃左右，通入流化床反应器，在金属负载型催化剂（大部分为铜催化剂）的作用下，在220—320℃时生成苯胺。反应气体从反应器后，经冷凝及除水后，得到苯胺粗品。然后经精制备工序除去各种有机杂质，得到高纯度的苯胺产品。

在苯胺合成过程中，催化剂会不断结焦，催化剂的活性不断变化。当催化剂上的结焦量大于2—4%，催化剂的活性会下降明显，表现为硝基苯转化率低于99.5%，同时生成苯胺选择性下降。这样即使经过后序的精制系统后苯胺中的硝基苯含量仍然非常高，不能满足大部分再加工过程（如制备染料、聚苯胺、MDI制备）的要求。这时催化剂一般需要再生，对于目前国内广泛使用的铜锌催化剂，其再生周期为二至四个月。由于目前的苯胺制备设备工艺，没有配备独立的催化剂再生系统。当催化剂需要再生时，就需要将整个系统都停止运行。对于大规模制备苯胺的过程来说，整个系统包括前段的、配套的生产硝基苯的装置与后序的

苯胺精制过程及苯胺加氢过程。当催化剂被再生后，再重新运行时，需要将整个过程都恢复到原来的状态（包括升温与加压）。由于过程中的辅助设备非常多，这样整个系统的开停车操作费用非常昂贵。并且随着苯胺生产规模的扩大，所有辅助系统的规模都相应扩大，操作费用会大幅度提高。同时在这样的反应过程中催化剂的活性表现出不稳定性。在刚开始时存在活性诱导期（一般一周至半个月不等），活性较低。然后催化剂进入活性平稳期，可以保持很高的硝基苯的转化率与生成苯胺的选择性。但到后期催化剂逐渐失活后，硝基苯的转化率下降，生成苯胺的选择性下降，相应苯胺产品的纯度降低。对于需要停车进行催化剂再生的间歇操作的苯胺制备过程来说，催化剂的活性始终是不易稳定的，并可能导致苯胺的纯度也不稳定和开停车费用高。

发明内容

本实用新型的目的是提供能保证制备苯胺的流化床反应器连续操作不停车，并且能够同时实时进行催化剂再生的一种苯胺制备与催化剂再生联立装置，其特征在于：所述苯胺制备与催化剂再生联立装置为由输送管道及固体输送装置将制备苯胺的流化床反应器和催化剂再生的流化床反应器直接连接起来，即在反应器1的底部设置气体原料的入口3，将气体分布器5安装在反应器1的底部，然后在其上部设置换热器6，同时将构件9固定在换热器6的垂直钢管上，并且在反应器1壁上与中部设立换热器吊架，将换热器6的管束与构件9固定。在反应器的上部设立气固分离机构14，将气固分离机构14与反应器内壁相连固定，同时将气固分离机构14的出口与反应器1顶部相连，作为反应器的出口15。在反应器1的中部与下部分别设立新鲜催化剂入口11、再生后催化剂的入口12与失活催化剂的出口4。同理，在再生反应器2的底部设置再生气体原料的入口21，将再生气体分布器22安装并固定在再生反应器2的底部，然后在其上部设置再生换热器23，再生换热器入口24和再生换热器出口25穿过再生反应器2壁后并与再生反应器壁密封固定；在再生反应器壁上和中部设立换热器吊架，将再生换热器23的管束固定。在再生反应器的上部设立气固分离器29，将气固分离器29与再生反应器内壁相连固定，同时将气固分离器的出口30与再生反应器2顶部

相连；在再生反应器的中部与下部分别设立失活催化剂的入口 27 与再生后的催化剂的出口 20。将苯胺流化床的催化剂出口 4 与再生反应器的催化剂入口 27 以管道 17 相连，同时在管道 17 上设置固体输送装置 16。将再生反应器的催化剂出口 20 与苯胺流化床的再生后催化剂入口 12 以管道 19 相连，同时在管道 19 上设置固体输送装置 18，这样就构成了一个完整的苯胺制备与催化剂再生的联立装置。

所述的催化剂再生反应器的直径与高度分别是制备苯胺流化床反应器的直径与高度的 $1/4\sim 2/3$ 及 $1/4\sim 1$ 。

所述固体输送装置的结构为其中主输送风管道的插入内腔 44 中的高度高于固体入口的位置，在内腔中设置一横向隔板式气体分布器 42 将松动风的入口 41 与主输送风的入口 40 分别设置在不同的区域，该固体入口 43 及气体及固体混合物的出口 45 分别与输送固体的管道相连接。

本实用新型的有益效果是所述的制备苯胺的流化床反应器及催化剂再生流化床反应器分别具有独立的气体分布装置、换热装置和催化剂回收装置。同时制备苯胺的流化床反应器还具有用于破碎气泡的内置构件系统。这样两套独立而完整的系统，可以保证在催化剂再生时，不影响制备苯胺的流化床反应器的正常操作。因为在制备苯胺的流化床反应器中的硝基苯空速只提高 10-20%，不会对硝基苯的转化造成严重影响。同时较小规模的催化剂再生反应器制造成本较低，且再生时需要的气量也较少，配套系统也比较简单，容易实现工业化。

同时本发明强调在设置在制备苯胺流化床与催化剂再生反应器间的输送催化剂的管道的内径为 100-500mm。这样在输送管道中通少量气体，就可使其中的气体速度达到 1-30m/s。这样可将催化剂在两个设备中进行快速转移，提高过程的安全性。

附图说明

图 1 为本发明提供的苯胺制备与催化剂再生联立装置示意图。

图 2 为固体输送装置的结构示意图。

具体实施方式

本实用新型提供能保证制备苯胺的流化床反应器连续操作不停车，并且能够同时与随时进行催化剂再生的一种苯胺制备与催化剂再生联立装置。在图 1 所示的苯胺制备与催化剂再生联立装置中，在反应器 1 的底部设置气体原料的入口 3，将气体分布器 5 安装在反应器 1 的底部，然后在其上部设置换热器 6，同时将构件 9 固定在换热器 6 的垂直钢管上，并且在反应器 1 壁上与中部设立换热器吊架，将换热器 6 的管束与构件 9 固定。在反应器的上部设立气固分离机构 14，将气固分离机构 14 与反应器内壁相连固定，同时将气固分离机构 14 的出口与反应器 1 顶部相连，作为反应器的出口 15。在反应器 1 的中部与下部分别设立催化剂入口 11、再生后催化剂的入口 12 与失活催化剂的出口 4，这样构成完整的制备苯胺的流化床装置。同理，在再生反应器 2 的底部设置再生气体原料的入口 21，将再生气体分布器 22 安装并固定在再生反应器 2 的底部，然后在其上部设置再生换热器 23，再生换热器入口 24 和再生换热器出口 25 穿过再生反应器 2 壁后并与再生反应器壁密封固定；在再生反应器壁上和中部设立换热器吊架，将再生换热器 23 的管束固定。在再生反应器的上部设立气固分离器 29，将气固分离器 29 与再生反应器内壁相连固定，同时将气固分离器的出口 30 与再生反应器 2 顶部相连；在再生反应器的中部与下部分别设立失活催化剂的入口 27 与再生后的催化剂的出口 20。将苯胺流化床的催化剂出口 4 与再生反应器的催化剂入口 27 以管道 17 相连，同时在管道 17 上设置固体输送装置 16。将再生反应器的催化剂出口 20 与苯胺流化床的再生后催化剂入口 12 以管道 19 相连，同时在管道 19 上设置固体输送装置 18，这样就构成了一个完整的苯胺制备与催化剂再生的联立装置。

进行苯胺制备时，首先将催化剂从催化剂入口 11 装入反应器 1，自然堆集在反应器 1 中的催化剂密相区 10，装填催化剂完毕后，通惰性气体将反应器 1 中的气体置换为无氧状态。在此期间逐渐升温至 150-250℃，然后切入氢气进行催化剂还原。还原时反应器 1 中的气速控制在 0.05-0.3 m/s 之间，保证催化剂处于流化状态，避免催化剂局部堆结过密，导致催化剂烧结。同时经入口 7 向换热器 6 中通入冷却水，冷却水经过换热器 6 后温度升高，变为汽水混合物从出口 8 出换热器 6。这样可控制反应器中的还原温度在 150-250℃之间，还原时间在 3-40 小

时。还原结束后，加大氢气的进料量，并逐渐降低惰性气体的进料量，直至反应器 1 中的气体全部为氢气。当反应器温度为 220-250℃时，将氢气的量增加至工艺规定值。并经反应器 1 的气体进口 3，经气体分布器 5 向反应器 1 中通入硝基苯，直至氢气与硝基苯的摩尔比为 7:1-20:1。调节换热器 6 中的冷却水流量，使反应器中的平均温度保持在 250-270℃。反应物经过催化剂密相区 10 被转化为苯胺。反应产物从气固分离机构入口 13 进入气固分离机构 14，并从气固分离机构出口 15 出反应器。

在此过程中，催化剂密相区 10 中的部分催化剂被气流携带，从气固分离机构入口 13 进入气固分离机构 14，经气固分离机构 14 下面的料腿返回催化剂密相区 10。

当催化剂需要再生时，首先从再生气体分布器 22 通惰性气体，将再生反应器 2 中的气体置换为无氧状态。在保证再生反应器 2 的压力为微正压的状态下，打开苯胺流化床的催化剂出口 4 与再生反应器的催化剂入口 27，启动固体输送装置 16，通过输送管道 17 将积碳催化剂从反应器 1 输送至再生反应器 2。输送完毕后，关闭催化剂出口 4 与催化剂入口 27 与固体输送装置 16。用惰性气体将再生反应器 2 中的气氛置换为无氢状态，并通过再生换热器 23 将再生反应器 2 加热至 180-240℃。然后从再生反应器气体分布器 22 通入氧气，进行烧碳反应。控制氧气的通入量，使再生反应器 2 中的最高温度低于 400℃，并保持在 360-400℃的温度内进行烧碳再生反应。当任意提高氧气含量都不能维持再生的温度时，表明催化剂上的碳被燃烧完全，关闭氧气。用惰性气体吹扫再生反应器至无氧状态后，将再生反应器的温度控制至 180-240℃。通过再生气体分布器 22 向再生反应器 2 中通入氢气进行催化剂的活化。当催化剂活化完毕后，向再生反应器 2 通入大量氢气，使其压力高于苯胺流化床的反应器 1 的压力。打开再生反应器催化剂出口 20 与反应器 1 的再生后催化剂入口 12，启动固体输送装置 18，通过输送管道 19 将再生后并活化的催化剂由再生反应器 2 输送至反应器 1。输送完毕后，关闭催化剂入口 12，催化剂出口 20 及固体输送装置 19。保证制备苯胺的流化床反应器的安全连续运行。

根据催化剂上的含碳量或硝基苯的转化率，重复上述操作，可保证催化剂不断被再生，而制备苯胺的流化床反应器可连续运行，生产出高纯度的苯胺。

在图 2 所示的输送装置中，由松动风管道入口 41 通入松动风，经过内部的横向隔板式气体分布器 42，使由固体管道入口 43 进入输送装置的固体处于流化状态。由于主输送风管道的插入内腔 44 的高度高于固体管道 43 的位置，当由主输送风入口 40 通入输送风时，在输送装置内腔 44 中形成一个真空状态，主输送风会吸着固体一起进入气体与固体混合物的出口 45，然后进入输送管道，到达输送目的地。

本实用新型的主要改进在于采用了独立进行催化剂再生的反应装置，由于独立设置了催化剂再生反应器，就使催化剂的再生工艺变得更加灵活。不但可以在固定时间按比例进行催化剂的再生，也可以一段时间内进行大量催化剂的集中强化再生。与以前相比，可以不受设备大修等时间周期的限制，具有随时移出催化剂及送入催化剂的方便性，提高了过程的控制能力。

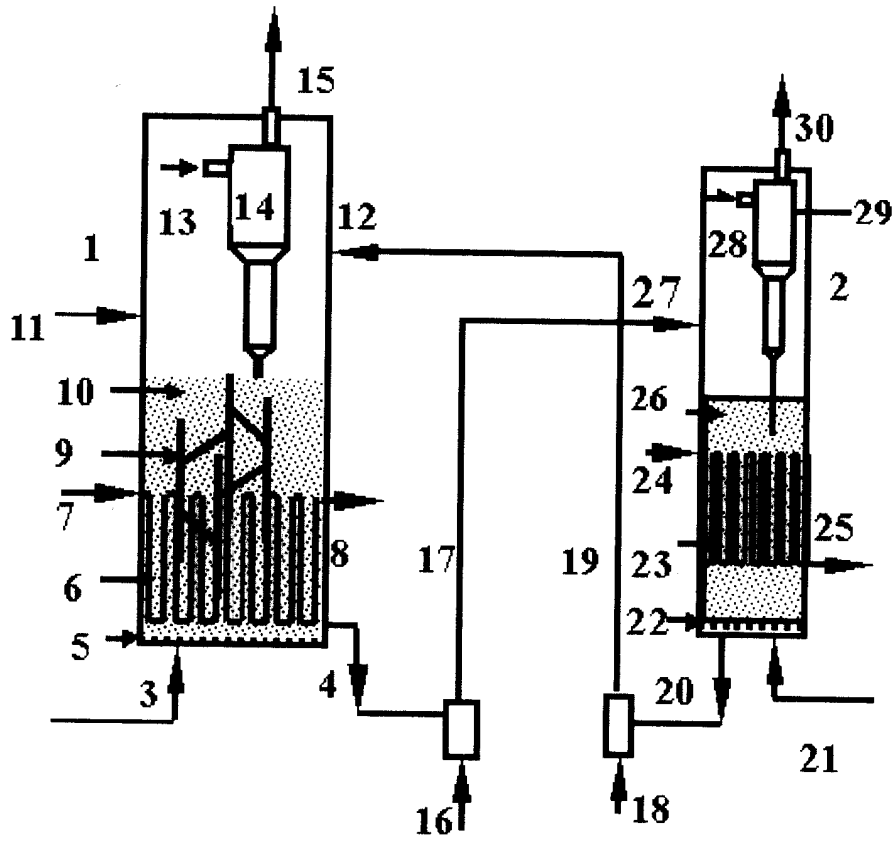


图 1

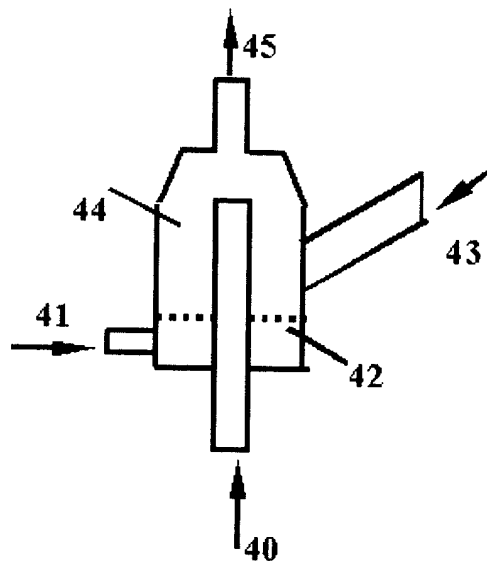


图 2