

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710064110.4

[51] Int. Cl.

C07C 211/46 (2006.01)

C07C 209/36 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

[43] 公开日 2007年8月15日

[11] 公开号 CN 101016247A

[22] 申请日 2007.2.28

[21] 申请号 200710064110.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 蹇伟中 魏 飞 王 焱 罗国华

金 勇 汪展文

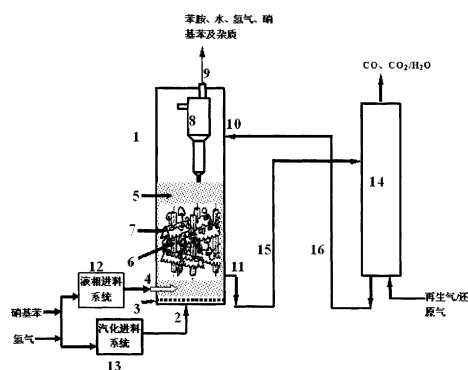
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

硝基苯加氢制苯胺的装置及方法

[57] 摘要

硝基苯加氢制苯胺的装置及方法，属于化工制备技术领域。装置包括流化床；气体分布器；气液双流喷嘴，催化剂密相区；换热装置和构件系统；催化剂外溢流管或内溢流管；还包括汽化进料系统和液相进料系统以及催化剂在线再生装置等。将各装置连接成完整的进料、反应及催化剂再生反应装置。将催化剂装入流化床；通入少量的氮气或空气；通入氢气进行催化剂还原；通入硝基苯与氢气的混合气，反应，硝基苯或其他硝基苯类杂质经过催化剂密相区后，几乎被完全转化苯胺类物质；催化剂通过再生装置再生返回流化床，保证过程连续运行。本发明操作安全性高，反应器生产强度高，投资少，操作弹性大，温度控制方便，移热方便，催化剂寿命长，过程连续，能耗低。



1、硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，该装置包括：

(a). 一个流化床 (1)；

(b). 一个设置在流化床 (1) 底部的气体入口 (2) 以及设置在该入口上部的气体分布器 (3)；气体入口 (2) 与气体分布器 (3) 均与流化床 (1) 的筒壁相连；

(c). 多个设置在气体分布器 (3) 上方的气液双流喷嘴 (4)，该喷嘴 (4) 与流化床 (1) 筒壁相连；

(d). 一个在流化床 (1) 内气体分布器 (3) 之上的催化剂密相区 (5)；

(e). 一个设置在催化剂密相区 (5) 中的换热装置 (6)，该换热装置与流化床 (1) 筒壁相连；和一个设置催化剂密相区 (5) 中的构件系统 (7)，该构件系统与换热装置 (6) 及流化床 (1) 筒壁相连；

(f). 一个设置在流化床 (1) 上部的旋风分离系统 (8)；该旋风分离系统与流化床 (1) 筒壁相连；

(g). 一个设置在流化床顶部的气体出口 (9)，该出口与旋风分离系统 (8) 相连；

(h). 一个在流化床 (1) 上部的催化剂加入口 (10)，该加入口与流化床 (1) 筒壁相连；

(i) 一个在流化床 (1) 下部的失活催化剂出口 (11)，该出口与流化床 (1) 筒壁相连。

2、硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，该装置包括：

(a). 一个多段流化床反应器，含有相应多个催化剂密相区，不同段间以横向多孔分布板隔开；

(b). 一个设置在第一段流化床 (1) 底部的气体入口 (2) 以及设置在该入口上部的气体分布器 (3)；气体入口 (2) 与该气体分布器 (3) 均与流化床 (1) 的筒壁相连；

(c). 多个设置在第一段流化床 (1) 所述气体分布器 (3) 上方的气液双流喷嘴 (4)，该喷嘴 (4) 与流化床 (1) 筒壁相连；

(d). 多个在流化床 (1) 内相应多孔分布板上方的催化剂密相区；以及多个设置在相应催化剂密相区中的换热装置，该换热装置与流化床 (1) 筒壁相连；和多个设置在相应催化剂密相区中的构件系统，该构件系统与在相应催化剂密相区中相应的换热装置及流化床 (1) 筒壁相连；

(e). 多个设置在不同段间的催化剂外溢流管或/和内溢流管；

(f). 一个设置在流化床 (1) 上部的旋风分离系统 (8)；该旋风分离系统与流化床 (1) 筒壁相连；

(g). 一个设置在流化床顶部的气体出口 (9)，该出口与旋风分离系统 (8) 相连；

(h). 一个在流化床 (1) 上部的催化剂加入口 (10)，该加入口与流化床 (1) 筒壁相连；

(i) 一个在流化床 (1) 下部的失活催化剂出口 (11)，该出口与流化床 (1) 筒壁相连。

3、根据权利要求1或2所述的硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，该装置还包括一个硝基苯与氢气混合与加热汽化的汽化进料系统(13)，该汽化进料系统(13)的出口与流化床(1)的气体入口(2)与气体分布器(3)相连。

4、根据权利要求1或2所述的硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，该装置还包括一个低温液相硝基苯与低温氢气的液相进料系统(12)，该液相进料系统(12)的出口分别与流化床(1)的气液双流喷嘴(4)相连。

5、根据权利要求1或2所述的硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，所述的气体分布器(3)与其上方的气液双流喷嘴(4)之间的安装距离为反应器直径的0.1~1倍；气液双流喷嘴个数 ≥ 2 ，在流化床筒壁的圆周径向上均布。

6、根据权利要求1或2所述的硝基苯加氢制苯胺的装置，其特征在于，该装置还包括一个催化剂在线再生装置(14)；该装置(14)的催化剂进口通过管线(16)与流化床(1)的催化剂出口(1)相连，该装置(14)的催化剂出口通过管线(15)与流化床(1)的催化剂进口相连。

7、硝基苯加氢制备苯胺的方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

1) 将气体的入口(2)、气体分布器(3)、气液双流喷嘴(4)、换热装置、构件、以及横向多孔分布板、溢流管、旋风分离系统(8)、气体出口(9)、催化剂加入口(10)与失活催化剂出口(11)依次与流化床(1)的筒壁相连，构成完整的流化床(1)；将汽化进料系统(13)与流化床(1)的气液双流喷嘴相连；将液相进料系统(12)与流化床气体入口(2)及气体分布器(3)相连；将催化剂进口(10)与管道(16)相连，并与催化剂再生装置(14)相连；将失活催化剂出口(11)与管道(15)相连，并与催化剂再生装置(14)相连；构成完整的进料、反应及催化剂再生反应系统；

2) 将催化剂从催化剂入口(10)装入流化床(1)；由气体入口(2)经气体分布器(3)通入少量的氮气或空气，催化剂堆积在流化床(1)中形成催化剂密相区(5)；

3) 催化剂全部装入流化床(1)后，向换热管(6)中通入高温换热介质(高温水或蒸汽，温度大于 180°C)，使流化床(1)中的温度逐渐升至 180°C ；然后由所述汽化进料系统(13)、气体入口(2)经气体分布器(3)通入氢气进行催化剂还原；

4) 催化剂还原结束后，由汽化进料系统(13)、气体入口(2)和分布器(3)向流化床(1)中通入硝基苯与氢气的混合气，控制流化床气体入口(2)的绝对压力为 $0.15\sim 0.4\text{ MPa}$ ，氢气与硝基苯的摩尔比为 $9:1\sim 20:1$ ，流化床内的硝基苯空速为 $0.2\sim 0.26\text{ kg/kg 催化剂/小时}$ ；对于多段流化床来说，气体携带催化剂通过横向多孔分布板，形成多个催化剂密相区；反应放出热量，流化床(1)中温度逐渐升高至 $230\sim 280^{\circ}\text{C}$ ；同时，向换热管中通温度低于 200°C 的冷却水，控制流化床中(1)催化剂密相区的温度在 $240\sim 295^{\circ}\text{C}$ 之间；

5) 当流化床的温度稳定在 $240\sim 295^{\circ}\text{C}$ 之间，先向低温硝基苯与低温氢气的进料系统

(12) 及流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 中通入高压低温氢气 (压力大于 0.8 MPa); 然后将硝基苯与氢气混合与加热汽化的进料系统 (13) 中的 10% 硝基苯, 改由液相进料系统 (12) 及流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 进料; 控制流化床中的温度在 240~295°C 之间, 逐渐增大由液相进料系统 (12) 进料的液体硝基苯的量为总硝基苯进料量, 最后至 95%~100%;

6) 硝基苯或其他硝基苯类杂质经过催化剂密相区后, 几乎被完全转化苯胺类物质; 少量的硝基苯与大量的水、苯胺类物质与氢气的混合气体, 经过旋风分离器 (8) 从流化床的气体出口 (9) 出流化床, 进入后续的精制备工序;

7) 部分催化剂被气流携带, 进入旋风分离器 (8), 经过旋风分离器 (8) 的下部返回至催化剂密相区 (5);

8) 当催化剂失活后, 从流化床 (1) 底部的出口 (11) 排出; 通过管线 (15) 进入催化剂在线再生装置 (14), 进行再生及活化后, 通过管线 (16) 由催化剂入口 (10) 返回流化床 (1), 保证过程连续运行。

8、根据权利要求 7 所述的硝基苯加氢制备苯胺的方法, 其特征在于, 所述催化剂为粒径为 0.075~0.3 mm 的铜催化剂。

9、根据权利要求 7 所述的硝基苯加氢制备苯胺的方法, 其特征在于, 反应过程中所述的由汽化进料系统 (13)、气体入口 (2) 经气体分布器 (3) 通的氢气量占氢气进料总量的 60%~95%。

10、根据权利要求 7 所述的硝基苯加氢制备苯胺的方法, 其特征在于, 反应过程中所述的由液相进料系统 (12) 及流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 通的硝基苯量占硝基苯进料总量的 10%~100%。

硝基苯加氢制苯胺的装置及方法

技术领域

本发明涉及硝基苯加氢制苯胺的装置及方法，特别涉及一种由可同时实现硝基苯液相进料、汽化进料功能，及可实现含高沸点不易汽化的杂质（如二硝基苯，甲基硝基苯等）的硝基苯的连续加氢制备苯胺的装置与方法，属于化工制备技术领域。

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—400万吨左右。

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，价格非常昂贵且由于颗粒微细，随液相流出反应器后，回收困难。直接影响整个苯胺生产的成本。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同时汽化加热到180—200℃左右，通入流化床反应器，在金属负载型催化剂（大多数为价廉的铜催化剂）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。

然而，由于硝基苯加氢制备苯胺是强放热反应，先用高温蒸汽（大于210—230℃）将硝基苯加热汽化，然后再从反应器中取热，由饱和水汽化成较低温度的蒸汽（170—195℃）的流程不但浪费（价格更高的）高温蒸汽，而且使得反应器的取热装置复杂，反应器制造成本增加。而且由于流化床内的空间限制，不可能无限制地设置换热管。使得在规模巨大的苯胺生产系统中，所需要流化床的直径巨大。不仅使其制造成本急剧增加，而且也使其内部温度与浓度的均匀性控制难度加大。同时，加热后的硝基苯与氢气进入流化床后放出的大量的热，使催化剂分布器区的热点温度有可能高于300—320℃，高温下催化剂的寿命大大缩短。国际上为了解决该问题，提出将所有硝基苯液相进料，利用硝基苯汽化时的潜热，吸收反应热，可使流化床内温度降低，流化床的换热面积富裕，流化床生产苯胺的能力增加。但是，完全进行硝基苯液相加氢的流程，使得硝基苯的雾化与汽化过程必须迅速而且分布均匀，否则硝基苯会以液体的形式使粉状催化剂失去流化能力或导致部分催化剂瞬时大量积碳失活，导致操

作风险很大。

另外，合成苯胺所使用的硝基苯纯度高于99.6%，其中几乎不含二硝基苯（痕量，小于10mg/kg）。制备这样高纯度的硝基苯，需要先将苯硝化后的产物，经过初馏得到含0.1%~1%的二硝基苯的硝基苯产品，然后再经高温精馏将二硝基苯除去。由于硝基苯与二硝基苯的沸点分别为210.8℃和303℃，高温精馏不但导致能耗过高，而且容易使产品焦化，而且蒸馏塔塔釜残液中的二硝基苯含量增加至20%~30%（其余为硝基苯）。釜残液的排出不但降低了硝基苯的收率，而且本身就增加蒸馏操作的安全隐患（二硝基苯浓度高，温度高时易爆炸）。这几个因素均导致生产成本上升。

为了克服现有技术的不足，本发明提出一种同时具有硝基苯高温汽化进料系统与低温液相进料系统的流化床加氢装置与方法，采用硝基苯高温汽化进料系统，使流化床（温度与气速等）处于正常的操作状态。根据催化剂的活性状态，调节由低温硝基苯液相进料系统中硝基苯的进料量。这样，不但有利于减少硝基苯汽化时的高温蒸汽量，利于节能，而且使流化床换热面积富裕（相对于苯胺产量大幅度增加）。同时使液相进料操作的安全性大大增加（如果只有单纯的硝基苯液相进料系统，当喷嘴不正常时，流化床必须停车，损失大）。同时，这样的流程还允许含部分高沸点、难汽化的杂质（如二硝基苯与甲基硝基苯等）的硝基苯直接采用液相进料及加氢，催化剂的活性由催化剂在线再生系统进行保证，可以有效解决目前硝基苯精制（少量二硝基苯与硝基苯的分离）时的安全性与高能耗问题。

发明内容

本发明的目的是针对现有硝基苯高温汽化进料加氢（高能耗，温度难控制，催化剂易失活，流化床能力受限）与单独硝基苯低温液相进料加氢（液体分布要求高）两种方法制备苯胺过程的不足，以及目前硝基苯与极少量二硝基苯精制后加氢的高能耗与低安全性问题，提出一种同时具有硝基苯高温汽化进料系统与低温液相进料系统的流化床加氢装置与方法，达到操作安全性高，节能与反应器生产强度高，投资少，操作弹性大，温度控制方便，移热方便，催化剂寿命长，过程连续，能耗低等优点。

本发明的技术方案如下：

一种硝基苯加氢制苯胺的装置，该装置包括：

- (a). 一个流化床（1）；
- (b). 一个设置在流化床（1）底部的气体入口（2）以及设置在该入口上部的气体分布器（3）；气体入口（2）与气体分布器（3）均与流化床（1）的筒壁相连。
- (c). 多个设置在气体分布器（3）上方的气液双流喷嘴（4），该喷嘴（4）与流化床（1）筒壁相连。
- (d). 一个或多个在流化床内气体分布器（3）上方的催化剂密相区（5，多个时以 5，

5a, 5b 等表示)。

(e). 一个设置在相应催化剂密相区 (5, 多个时以 5, 5a, 5b 等表示) 中的换热装置 (6, 多个时以 6, 6a, 6b 等表示), 该换热装置与流化床 (1) 筒壁相连; 和一个设置催化剂密相区 (5, 多个时以 5, 5a, 5b 等表示) 中的构件系统 (7, 多个时以 7, 7a, 7b 等表示), 该构件系统与换热装置 (6, 多个时以 6, 6a, 6b 等表示) 及流化床 (1) 筒体相连;

(f). 一个设置在流化床 (1) 上部的旋风分离系统 (8); 该旋风分离系统与流化床 (1) 筒壁相连。

(g). 一个设置在流化床顶部的气体出口 (9), 该出口与旋风分离系统 (8) 相连。

(h). 一个在流化床 (1) 上部的催化剂加入口 (10), 该加入口与流化床 (1) 筒体相连;

(i) 一个在流化床 (1) 下部的失活催化剂出口 (11), 该出口与流化床 (1) 筒体相连;

本发明流化床为单段流化床 (一个催化剂密相区 (5), 一套换热系统 (6)) 或多段流化床反应器 (两段及多于两段的流化床, 含多个催化剂密相区 (5, 5a, 5b 等), 多套换热系统 (6, 6a, 6b 等), 不同段间以横向多孔分布板 (17, 17a) 隔开, 具有催化剂外溢流管或内溢流管 (18, 18a 等))。

本发明还将一个硝基苯与氢气混合与加热汽化的汽化进料系统 (13) 的出口与流化床 (1) 的气体入口 (2) 与气体分布器 (3) 相连。用加热介质 (如高温水蒸汽或过热气体, 加热油等) 将硝基苯汽化, 用于硝基苯的高温汽化进料。

本发明还将一个低温液相硝基苯与低温氢气的液相进料系统 (12) 的出口分别与流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 相连。用于硝基苯的低温液相进料。

为了保证由硝基苯低温液相进料系统喷入的硝基苯能够较好地吸收流化床内的热量, 本发明所述的气体分布器 (3) 与其上方的气液双流喷嘴 (4) 间的安装距离, 应为反应器直径的 0.1—1 倍。这样液相硝基苯恰好喷在流化床中温度最高的位置, 能够有效地吸热及控制温度。同时, 为了保证流化床径向温度均匀, 本发明气液双流喷嘴个数大于 2, 同时在流化床的径向圆周上均布。这样每个喷嘴间的距离最远, 每个气液双流喷嘴喷出的液体射流不会轻易碰撞, 液体不会自行凝聚, 同时也能实现在流化床内各部位分别进行汽化并吸热的功能。

为了保证流化床始终处于温度非常稳定的操作状态, 本发明所述的气体分布器 (3) 中通的氢气量占氢气进料总量的 60%—95%。这样, 高温的氢气能够起到维持流化床内温度平稳的作用。同时为了能够很好地控制流化床的温度, 本发明由气液双流喷嘴 (4) 中通的硝基苯量占硝基苯进料总量的 10%—100%。

同时, 在气液双流喷嘴 (4) 中通入的硝基苯量在 90%—100% 时, 本发明装置可用于纯度为 80%—100% 硝基苯的加氢还原过程, 其中杂质的沸点可接近 310℃ (常压下), 杂质种类包含

但不限于二硝基苯，甲基硝基苯等化合物。该条件下，大部分高沸点的杂质可以直接通入流化床，而剩余部分通过气体分布器（3）时的，由于氢气分压非常高，也容易实现汽化，使加氢反应平稳进行。

同时，为了保证硝基苯，及高沸点的硝基苯类杂质的转化，本发明使用两段或更多段的流化床反应器，通过抑制段间的气体返混，提高第二段或第三段催化剂密相区中的氢与硝基苯类物质的摩尔比，可保证该类物质的深度转化，有利于制备高纯度的苯胺或其他苯胺类产品。两段及更多段的流化床通过在单段流化床中设置横向多孔分布板（17，17a）实现。气体将催化剂密相区（5）中的催化剂携带通过横向多孔分布板（17，17a），形成催化剂密相区（5a，5b等）。不同段中的反应热通过独自设立的换热管（6a，6b等）等移出。不同段中的气固接触效果通过在换热管上固定构件（7a，7b等）进行强化。不同段中的催化剂高度通过设置在该段中的催化剂溢流管（18，18a）进行控制，当催化剂的高度超过溢流管口时，会自动溢流至下一段催化剂密相中。

同时，考虑到当硝基苯中含有上述杂质时，催化剂的失活速度可能加快。本发明设置一个催化剂在线再生装置（14），将流化床（1）中的失活催化剂在一定时期转移至在线装置（14）中，然后进行再生及还原活化，再返回流化床（1）中，保证整个操作过程连续进行。

本发明还提供了一种利用所述装置的硝基苯加氢制备苯胺的方法，该硝基苯加氢制备苯胺的方法包括如下步骤：

1) 将气体的入口（2）、气体分布器（3）、气液双流喷嘴（4）、换热装置（6，6a，6b等）、构件（7，7a，7b等）、横向多孔分布板（17，17a，在多段流化床中使用）、溢流管（18，18a，在多段流化床中使用）旋风分离系统（8）、气体出口（9）、催化剂加入口（10）与失活催化剂出口（11）依次与流化床（1）的筒壁相连，构成完整的流化床（1）。将液相进料系统（12）与流化床（1）的气液双流喷嘴相连。将汽化进料系统（13）与流化床气体入口（2）及气体分布器（3）相连。将催化剂进口（10）与管道（16）相连，并与催化剂再生装置（14）相连。将失活催化剂出口（11）与管道（15）相连，并与催化剂再生装置（14）相连。构成完整的进料、反应及催化剂再生系统。

2) 使用粒径为 0.075-0.3 mm 的铜催化剂。将催化剂从催化剂入口（10）装入流化床（1）。由气体入口（2）经气体分布器（3）通入少量的氮气或空气起松动催化剂的作用，催化剂堆积在流化床（1）中形成催化剂密相区（5）。

3) 将催化剂全部装入流化床（1）后，向换热管（6）中通入高温换热介质（高温水或蒸汽，温度大于 180℃），使流化床（1）中的温度逐渐升至 180℃。然后通入氢气进行催化剂还原。

4) 催化剂还原结束后，由硝基苯与氢气混合与高温加热汽化的进料系统（13）、气体入口（2）和分布器（3）向流化床（1）中通入硝基苯（或含杂质的硝基苯）与氢气的混合气，控制流化床气体入口（2）的（绝对）压力为 0.15-0.4 MPa，氢气与硝基苯的摩尔比为 9:1-20:1，

流化床内的硝基苯空速为 0.2-0.26 kg/kg 催化剂/小时(省略为 小时⁻¹)。对于多段流化床来说, 气体携带催化剂通过横向多孔分布板 (17, 17a), 形成多个催化剂密相区 (5a, 5b 等)。反应放出热量, 流化床 (1) 中温度逐渐升高至 230-280℃。同时, 向换热管 (6, 6a, 6b 等) 中通温度低于 200℃的冷却水, 控制流化床中 (1) 催化剂密相区 (5, 5a, 5b 等) 的温度在 240~295℃之间。

5) 当流化床的温度稳定在 240~295℃之间, 先向低温硝基苯与低温氢气的进料系统(12) 及流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 中通入高压低温氢气 (压力大于 0.8 MPa)。然后将硝基苯与氢气混合与加热汽化的进料系统(13)中的 10%硝基苯, 改由低温硝基苯与低温氢气的进料系统 (12) 及流化床 (1) 的气液双流喷嘴 (4) 进料。控制流化床中的温度在 240~295℃之间, 逐渐增大由进料系统 (12) 进料的液体硝基苯的量为总硝基苯进料量, 最后可至 95%-100%。

6) 硝基苯或其他硝基苯类杂质经过催化剂密相区 (5, 5a, 5b 等) 后, 几乎被完全转化苯胺类物质。少量的硝基苯与大量的水、苯胺类物质与氢气的混合气体, 经过旋风分离器 (8) 从流化床的气体出口 (9) 出流化床, 进入后续的精制备工序。

7) 部分催化剂被气流携带, 进入旋风分离器 (8), 经过旋风分离器 (8) 的下部返回至催化剂密相区 (5)。

8) 当催化剂失活后, 从流化床 (1) 底部的出口 (11) 排出。通过管线 (15) 进入催化剂在线再生装置 (14), 进行再生及活化后, 通过管线 (16) 由催化剂入口 (10) 返回流化床 (1), 保证过程连续运行。

本发明与现有技术相比, 具有以下优点及有益效果:

(1) 与目前单纯的硝基苯高温汽化进料及加氢技术相比, 本技术可以大幅度降低流化床的操作温度、使流化床的换热面积富裕, 从而使其生产能力提高。特别地, 当 80%-100%的硝基苯采用液相进料时, 流化床的换热面积可允许生产苯胺的能力在单位时间内提高 70%-100%。同时流化床内温度更加均匀, 催化剂失活趋势减缓。同时, 节省了大量用于硝基苯高温汽化用的高温蒸汽, 生产成本降低。

(2) 与目前单纯的硝基苯低温液相进料及加氢技术相比, 本技术中硝基苯液相进料的 比例可以根据催化剂的活性进行调节, 具有安全系数高、操作弹性大的特点, 特别有利于超大型苯胺生产装置使用。

(3) 同时, 本技术解决了高温汽化进料技术不能使用含高沸点、不易汽化杂质的硝基苯原料的问题, 并且通过催化剂在线再生装置使催化剂的活性得到保证, 使过程实现连续化, 能够利用低品位的硝基苯原料, 持续生产高品位的达到 MDI 级纯度的苯胺。并且, 该技术可以使硝基苯的精制系统得以简化, 过程能耗大幅度降低。

附图说明

图1 为本发明提供的具有硝基苯液相及高温汽化进料的单段流化床反应器及催化剂在线再生系统的示意图

图2 为本发明提供的具有硝基苯液相及高温汽化进料的二段流化床反应器及催化剂在线再生系统的示意图（含一个外溢流管）

图3 为本发明提供的具有硝基苯液相及高温汽化进料的三段流化床反应器及催化剂在线再生系统的示意图（含一个外溢流管，一个内溢流管）

图中：1. 流化床；2. 流化床的气体入口；3. 气体分布器；4 气液双流喷嘴；5, 5a, 5b. 催化剂密相区；6, 6a, 6b. 换热管；7. 构件；8. 旋风分离器；9. 流化床的气体出口；10. 流化床的催化剂入口；11. 流化床的失活催化剂出口；12. 硝基苯（及氢气）低温液相进料系统；13. 硝基苯高温汽化进料系统；14. 催化剂在线再生装置；15. 失活催化剂由流化床向催化剂再生装置输送的管线；16. 再生后的催化剂由催化剂再生装置输送的管线；17, 17a. 横向多孔分布板；18, 18a 外/内溢流管。

具体实施方式

下面通过具体实施方式说明本发明。

实施例1：

将气体的入口（2）、气体分布器（3）、换热管（10）、气液双流喷嘴（4）、换热管（6）、构件（7）、催化剂入口（10）、催化剂出口（11）、旋风分离器（8）与气体出口（9）依次与流化床（1）的筒壁相连，构成完整的流化床（1）。其中，气体分布器（3）与气液双流喷嘴（4）间的距离为流化床直径的0.1倍。采用4个气液双流喷嘴在流化床筒壁圆周上均布，并伸入流化床中。

将硝基苯液相进料系统（12）的氢气及硝基苯管线分别与气液双流喷嘴（4）的气体管路及液体管路相连。将硝基苯高温汽化进料系统（13）与流化床气体入口（2）及气体分布器（3）相连。将催化剂进口（10）与管道（16）相连，并与催化剂再生装置（14）相连。将失活催化剂出口（11）与管道（15）相连，并与催化剂再生装置（14）相连。构成完整的进料、反应及催化剂再生系统。

使用粒度为0.3 mm的含铜催化剂，将催化剂从催化剂入口（10）装入流化床（1）。由流化床底部气体入口（2）经气体分布器（3）通入少量氮气，起松动催化剂的作用。催化剂，堆积在流化床（1）中形成催化剂密相区（5）浸没气体分布器（3）、气液双流喷嘴（4）、换热管（6）及构件（7）。由气体入口（2）通氮气使流化床（1）中的催化剂处于流化状态。向换热管（6）中通入温度大于180℃的饱和水，使流化床（1）中的温度逐渐升高至180℃。然后由硝基苯汽化进料系统（13）、气体入口（2）经气体分布器（3）逐渐通入氢气还原催化剂。还原完毕

后, 同样经 (13)、(2) 和 (3) 通入氢气与硝基苯。二者在催化剂上反应放出热量, 流化床 (1) 中温度逐渐升高至 250–285℃。在此过程中控制换热管 (6) 中的换热水的量, 使催化剂密相区 (5) 的温度在 250–265℃。温度稳定后, 首先向硝基苯低温液相进料系统 (14) 及气液双流喷嘴 (4) 中通氢气, 然后将 10% 的硝基苯进料量由 (13) 切换 (14) 及 (4)。由 (13) 通入的氢气占总氢量的 95%。流化床气体入口 (2) (绝对) 压力为 0.18 MPa, 氢气与硝基苯的摩尔比例为 9, 硝基苯的重量空速为 0.26 小时⁻¹。气体经过催化剂密相区 (5) 后, 硝基苯转化率为 99.992%, 苯胺选择性为 99.60 %。

气体经过旋风分离器 (8) 与流化床 (1) 的气体出口 (9) 进入后续精制工序。部分催化剂被气体携带进入旋风分离器 (8), 经其料腿返回催化剂密相区 (5)。

70–90 天后, 粗苯胺中的硝基苯含量大于 35 mg/kg, 将 20% 失活后的催化剂由催化剂出口 (11) 经管线 (15) 入催化剂在线再生装置 (14), 再生及还原后, 经管线 (16) 及催化剂入口 (10) 返回流化床 (1)。然后再将 20% 的失活催化剂移出进行再生, 重复此过程 5 次后, 可使粗苯胺中的硝基苯含量小于 15 mg/kg。流化床 (1) 再连续操作 70–90 天后, 重复上述过程。该技术方案比单纯的硝基苯高温汽化进料及加氢技术相比, 粗苯胺中的硝基苯含量大于 35 mg/kg 的时间延长 10 天。连续在线再生后, 年开工天数增加 35 天, 节省蒸汽量约为 0.1 吨蒸汽/吨苯胺。

实施例 2:

将气体的入口 (2)、气体分布器 (3)、换热管 (10)、气液双流喷嘴 (4)、换热管 (6, 6a)、构件 (7, 7a)、横向多孔分布板 (17)、横向多孔分布板 (18)、催化剂入口 (10)、催化剂出口 (11)、旋风分离器 (8) 与气体出口 (9) 依次与流化床 (1) 的筒壁相连, 构成完整的两段流化床 (1)。其中, 气体分布器 (3) 与气液双流喷嘴 (4) 间的距离为流化床直径的 1 倍。采用 8 个气液双流喷嘴在流化床筒壁圆周上均布, 并伸入流化床中。

将硝基苯液相进料系统 (12) 的氢气及硝基苯管线分别与气液双流喷嘴 (4) 的气体管路及液体管路相连。将硝基苯高温汽化进料系统 (13) 与流化床气体入口 (2) 及气体分布器 (3) 相连。将催化剂进口 (10) 与管道 (16) 相连, 并与催化剂再生装置 (14) 相连。将失活催化剂出口 (11) 与管道 (15) 相连, 并与催化剂再生装置 (14) 相连。构成完整的进料、反应及催化剂再生系统。

使用粒度为 0.3 mm 的含铜催化剂, 将催化剂从催化剂入口 (10) 装入流化床 (1)。由流化床底部气体入口 (2) 经气体分布器 (3) 通入少量氮气, 起松动催化剂的作用。催化剂, 堆积在流化床 (1) 中形成催化剂密相区 (5) 浸没气体分布器 (3)、气液双流喷嘴 (4)、换热管 (6) 及构件 (7)。由气体入口 (2) 通氮气使流化床 (1) 中的催化剂处于流化状态。向换热管 (6) 中通入温度大于 180℃ 的饱和水, 使流化床 (1) 中的温度逐渐升高至 180℃。然后由硝基苯

汽化进料系统(13)、气体入口(2)经气体分布器(3)逐渐通入氢气还原催化剂。还原完毕后,同样经(13)、(2)和(3)通入氢气及含0.1%二硝基苯的硝基苯。气体携带催化剂通过横向多孔分布板(17),形成多个催化剂密相区(5a)。硝基苯与氢气在催化剂上反应放出热量,流化床(1)中温度逐渐升高至250-285℃。在此过程中控制换热管(6,6a)中的换热水的量,使催化剂密相区(5,5a)的温度在250-265℃。温度稳定后,首先向硝基苯低温液相进料系统(14)及气液双流喷嘴(4)中通氢气,然后将90%的硝基苯进料量由(13)切换(14)及(4)。由(13)通入的氢气占总氢量的60%。流化床气体入口(2)(绝对)压力为0.3 MPa,氢气与硝基苯的摩尔比例为15,硝基苯的重量空速为0.20 小时⁻¹。气体经过催化剂密相区(5,5a)后,硝基苯转化率为99.995%,苯胺选择性为99.50%。

气体经过旋风分离器(8)与流化床(1)的气体出口(9)进入后续精制工序。部分催化剂被气体携带进入旋风分离器(8),经其料腿返回催化剂密相区(5)。

150-160天后,粗苯胺中的硝基苯含量大于50 mg/kg,将30%失活后的催化剂由催化剂出口(11)经管线(15)入催化剂在线再生装置(14),再生及还原后,经管线(16)及催化剂入口(10)返回流化床(1)。然后再将30%的失活催化剂移出进行再生,重复此过程5次后,可使粗苯胺中的硝基苯含量小于10 mg/kg。流化床(1)再连续操作150-200天后,重复上述过程。该技术方案比单纯的硝基苯高温汽化进料及加氢技术相比,粗苯胺中的硝基苯含量大于50 mg/kg的时间延长10天。连续在线再生后,年开工天数增加15天,节省蒸汽量约为0.5吨蒸汽/吨苯胺。

实施例3:

将气体的入口(2)、气体分布器(3)、换热管(10)、气液双流喷嘴(4)、换热管(6,6a,6b)、构件(7,7a,7b)、横向多孔分布板(17,17a)、溢流管(18,18a)、催化剂入口(10)、催化剂出口(11)、旋风分离器(8)与气体出口(9)依次与流化床(1)的筒壁相连,构成完整的三段流化床(1)。其中,气体分布器(3)与气液双流喷嘴(4)间的距离为流化床直径的0.5倍。采用16个气液双流喷嘴在流化床筒壁圆周上均布,并伸入流化床中。

将硝基苯液相进料系统(12)的氢气及硝基苯管线分别与气液双流喷嘴(4)的气体管路及液体管路相连。将硝基苯高温汽化进料系统(13)与流化床气体入口(2)及气体分布器(3)相连。将催化剂进口(10)与管道(16)相连,并与催化剂再生装置(14)相连。将失活催化剂出口(11)与管道(15)相连,并与催化剂再生装置(14)相连。构成完整的进料、反应及催化剂再生系统。

使用粒度为0.075 mm的含铜催化剂,将催化剂从催化剂入口(10)装入流化床(1)。由流化床底部气体入口(2)经气体分布器(3)通入少量氮气,起松动催化剂的作用。催化剂,堆积在流化床(1)中形成催化剂密相区(5)浸没气体分布器(3)、气液双流喷嘴(4)、换热管

(6) 及构件 (7)。由气体入口 (2) 通氮气使流化床 (1) 中的催化剂处于流化状态。向换热管 (6) 中通入温度大于 180°C 的饱和水, 使流化床 (1) 中的温度逐渐升高至 180°C 。然后由硝基苯汽化进料系统 (13)、气体入口 (2) 经气体分布器 (3) 逐渐通入氢气还原催化剂。还原完毕后, 同样经 (13)、(2) 和 (3) 通入氢气及含 20% 甲基硝基苯的硝基苯。气体携带催化剂通过横向多孔分布板 (17, 17a), 形成多个催化剂密相区 (5a, 5b)。硝基苯与氢气在催化剂上反应放出热量, 流化床 (1) 中温度逐渐升高至 $250\text{--}285^{\circ}\text{C}$ 。在此过程中控制换热管 (6, 6a, 6b) 中的换热水的量, 使催化剂密相区 (5, 5a, 5b) 的温度在 $250\text{--}265^{\circ}\text{C}$ 。温度稳定后, 首先向硝基苯低温液相进料系统 (14) 及气液双流喷嘴 (4) 中通氢气, 然后将 90% 的硝基苯 (及甲基硝基苯) 进料量由 (13) 切换 (14) 及 (4)。由 (13) 通入的氢气占总氢量的 65%。流化床气体入口 (2) 压力为 0.4 MPa (绝对), 氢气与硝基苯的摩尔比例为 16, 硝基苯的重量空速为 0.20 小时^{-1} 。气体经过催化剂密相区 (5, 5a, 5b) 后, 硝基苯转化率为 99.990%, 甲基苯硝基苯的转化率大于 99.0%, 苯胺选择性为 99.50%。甲基苯胺的选择性为 99.0%。

气体经过旋风分离器 (8) 与流化床 (1) 的气体出口 (9) 进入后续精制工序。部分催化剂被气体携带进入旋风分离器 (8), 经其料腿返回催化剂密相区 (5)。

40 天后, 粗苯胺中的硝基苯含量大于 80 mg/kg , 将 20% 失活后的催化剂由催化剂出口 (11) 经管线 (15) 入催化剂在线再生装置 (14), 再生及还原后, 经管线 (16) 及催化剂入口 (10) 返回流化床 (1)。然后再将 20% 的失活催化剂移出进行再生, 重复此过程 5 次后, 可使粗苯胺中的硝基苯含量小于 15 mg/kg 。流化床 (1) 再连续操作 30—40 天后, 重复上述过程。该技术方案比单纯的硝基苯高温汽化进料及加氢技术相比, 粗苯胺中的硝基苯含量大于 80 mg/kg 的时间延长 10 天。连续在线再生后, 年开工天数增加 60—70 天, 节省蒸汽量约为 0.7 吨蒸汽/吨苯胺 。

实施例 4:

将气体的入口 (2)、气体分布器 (3)、换热管 (10)、气液双流喷嘴 (4)、换热管 (6)、构件 (7)、催化剂入口 (10)、催化剂出口 (11)、旋风分离器 (8) 与气体出口 (9) 依次与流化床 (1) 的筒壁相连, 构成完整的流化床 (1)。其中, 气体分布器 (3) 与气液双流喷嘴 (4) 间的距离为流化床直径的 0.7 倍。采用 6 个气液双流喷嘴在流化床筒壁圆周上均布, 并伸入流化床中。

将硝基苯液相进料系统 (12) 的氢气及硝基苯管线分别与气液双流喷嘴 (4) 的气体管路及液体管路相连。将硝基苯高温汽化进料系统 (13) 与流化床气体入口 (2) 及气体分布器 (3) 相连。将催化剂进口 (10) 与管道 (16) 相连, 并与催化剂再生装置 (14) 相连。将失活催化剂出口 (11) 与管道 (15) 相连, 并与催化剂再生装置 (14) 相连。构成完整的进料、反应及催化剂再生系统。

使用粒度为 0.2 mm 的含铜催化剂，将催化剂从催化剂入口(10)装入流化床(1)。由流化床底部气体入口(2)经气体分布器(3)通入少量氮气，起松动催化剂的作用。催化剂，堆积在流化床(1)中形成催化剂密相区(5)浸没气体分布器(3)、气液双流喷嘴(4)、换热管(6)及构件(7)。由气体入口(2)通氮气使流化床(1)中的催化剂处于流化状态。向换热管(6)中通入温度大于 180℃的饱和水，使流化床(1)中的温度逐渐升高至 180℃。然后由硝基苯汽化进料系统(13)、气体入口(2)经气体分布器(3)逐渐通入氢气还原催化剂。还原完毕后，同样经(13)、(2)和(3)通入氢气与硝基苯，二者在催化剂上反应放出热量，流化床(1)中温度逐渐升高至 250–285℃。在此过程中控制换热管(6)中的换热水的量，使催化剂密相区(5)的温度在 250–265℃。温度稳定后，首先向硝基苯低温液相进料系统(14)及气液双流喷嘴(4)中通氢气，然后将 100%的硝基苯进料量由(13)切换(14)及(4)。由(13)通入的氢气占总氢量的 70%。流化床气体入口(2)压力为 0.3 MPa(绝对)，氢气与硝基苯的摩尔比例为 20，硝基苯的重量空速为 0.23 小时⁻¹。气体经过催化剂密相区(5)后，硝基苯转化率为 99.994%，苯胺选择性为 99.45%。

气体经过旋风分离器(8)与流化床(1)的气体出口(9)进入后续精制工序。部分催化剂被气体携带进入旋风分离器(8)，经其料腿返回催化剂密相区(5)。

100 天后，粗苯胺中的硝基苯含量大于 60 mg/kg，将 20%失活后的催化剂由催化剂出口(11)经管线(15)入催化剂在线再生装置(14)，再生及还原后，经管线(16)及催化剂入口(10)返回流化床(1)。然后再将 20%的失活催化剂移出进行再生，重复此过程 5 次后，可使粗苯胺中的硝基苯含量小于 10 mg/kg。流化床(1)再连续操作 100–120 天后，重复上述过程。该技术方案比单纯的硝基苯高温汽化进料及加氢技术相比，粗苯胺中的硝基苯含量大于 60 mg/kg 的时间延长 10 天。连续在线再生后，年开工天数增加 30–35 天，节省蒸汽量约为 0.9 吨蒸汽/吨苯胺。

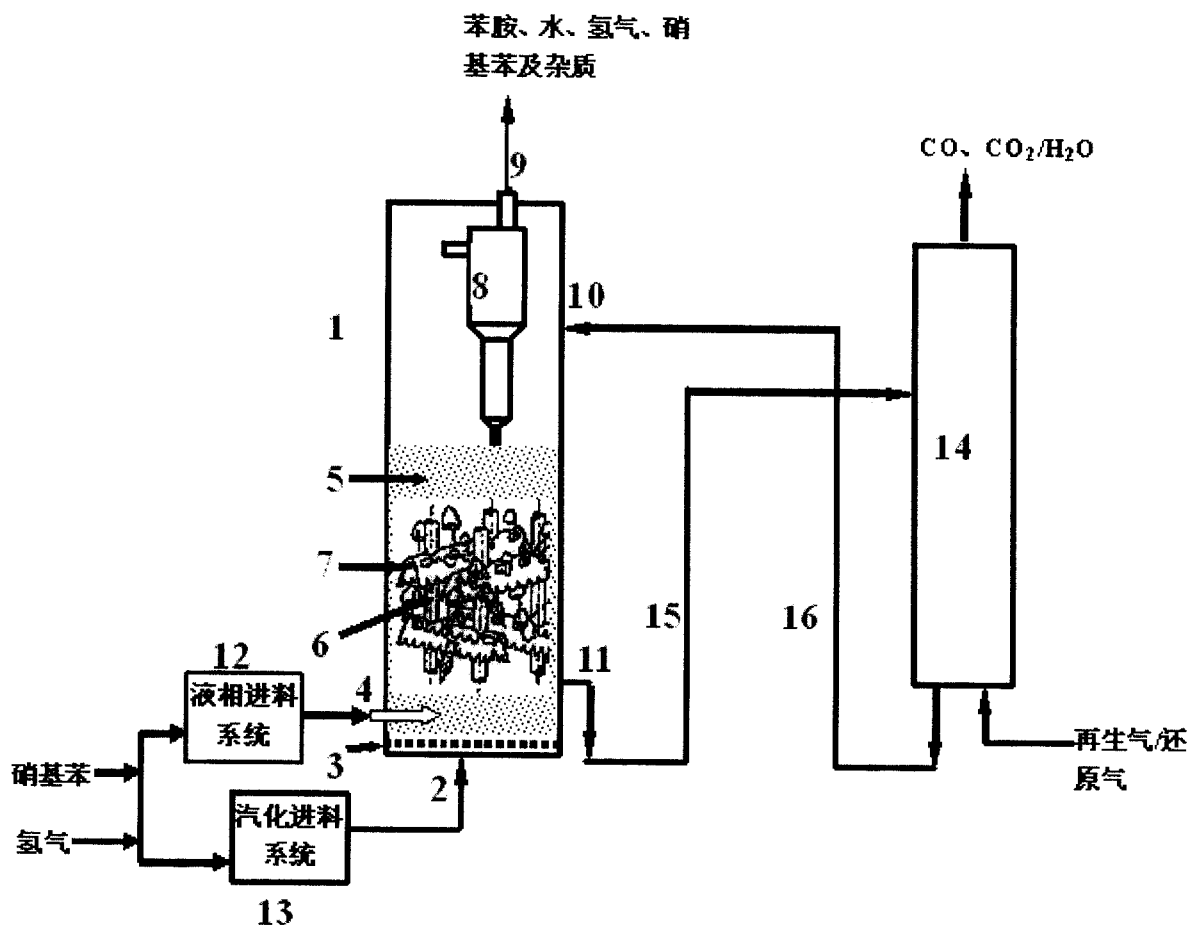


图 1

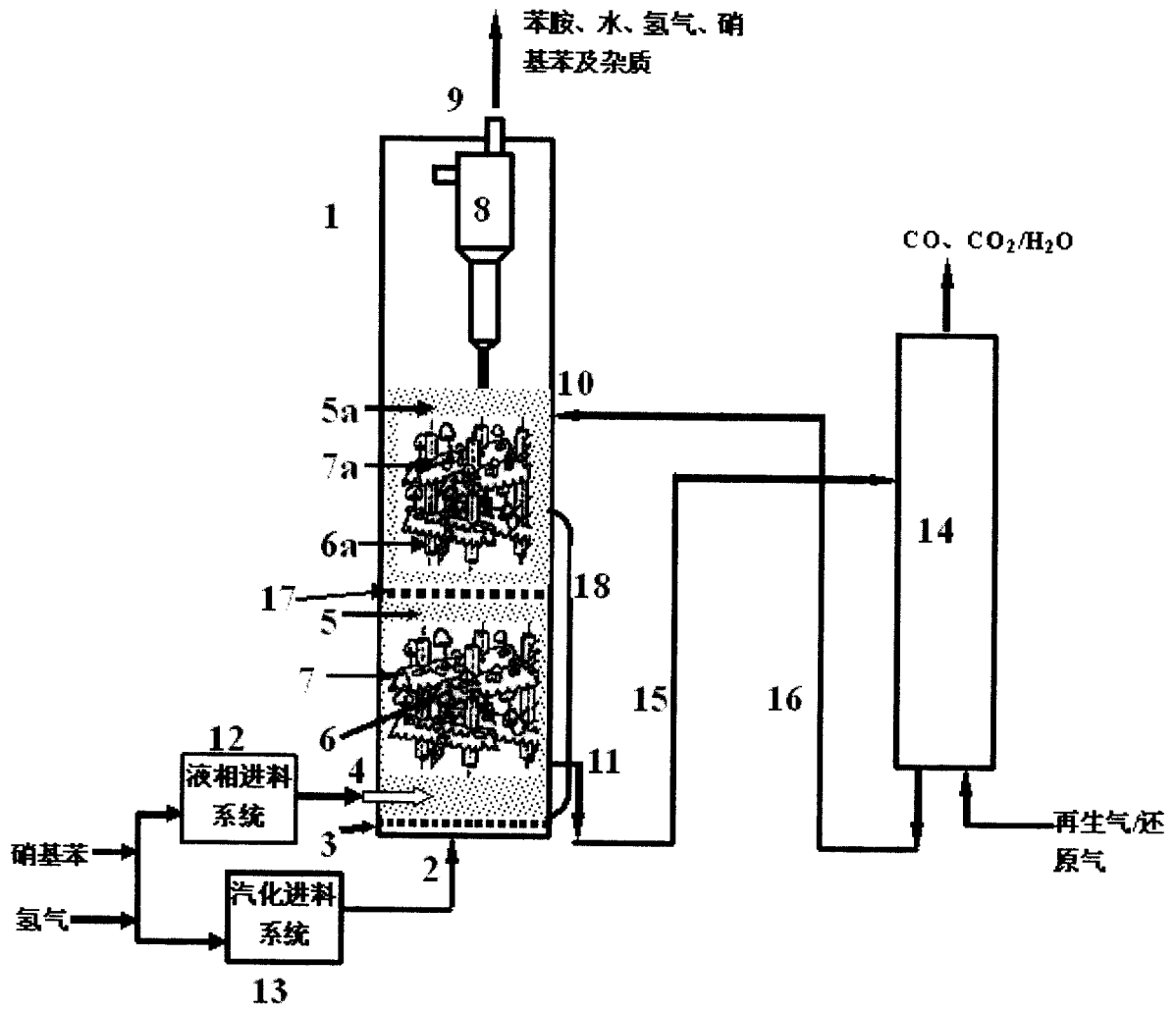


图 2

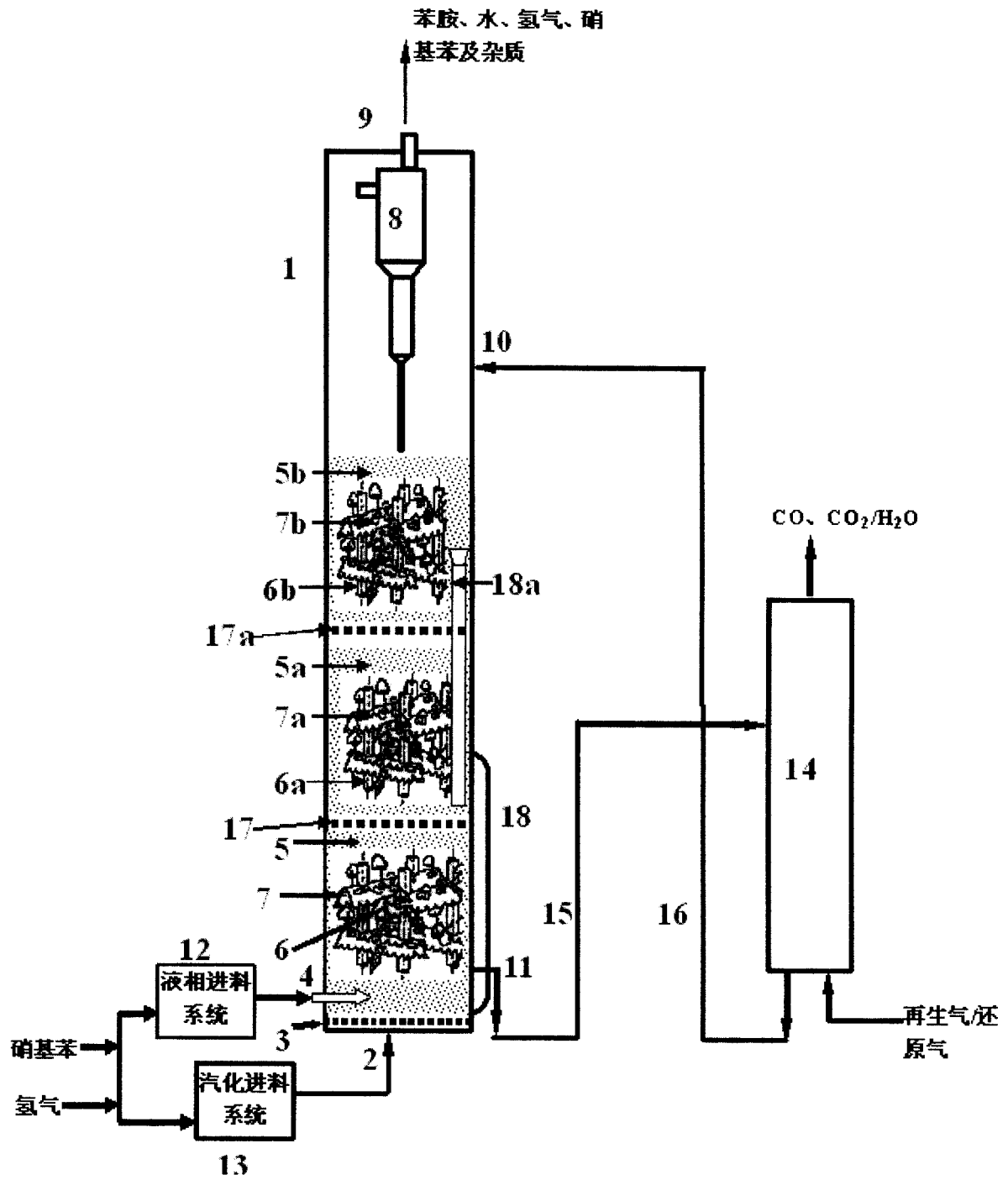


图 3