



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102649552 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201110045060. 1

CN 101543776 A, 2009. 09. 30, 权利要求

(22) 申请日 2011. 02. 25

1-7.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 吕艳玲

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 刘俊涛 杨卫胜 王万民

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C01B 31/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003144924 A, 2003. 05. 20, 全文.

CN 1243096 A, 2000. 02. 02, 全文.

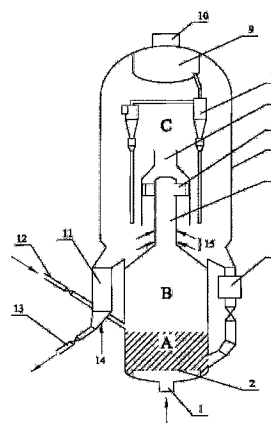
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

CO 气体氧化脱氢的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 CO 气体氧化脱氢的方法。主要解决以往技术中用于 CO 气体氧化脱氢反应过程中, 存在氢气脱除率低, CO 损失率高的技术问题。本发明通过采用以含 CO 和氢气的混合气为原料, 以选自水为终止剂, 包括以下步骤: (a) 原料首先从流化床反应器底部进入, 在流化床反应器密相区及过渡区与催化剂接触反应, 形成含有 CO 和催化剂的流出物 I; (b) 流出物 I 在流化床反应器过渡区上部的气固快速分离区底部与终止剂接触, 形成的流出物 II 进入气固快速分离区经气固分离后, 气体进入后续工段分离的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于 CO 气体氧化脱氢的工业生产中。



1. 一种 CO 气体氧化脱氢的方法,以含 CO 和氢气的混合气为原料,以水为终止剂,包括以下步骤:

(a) 原料首先从流化床反应器底部进入,在流化床反应器密相区及过渡区与催化剂接触反应,形成含有 CO 和催化剂的流出物 I;

(b) 来自 (a) 步骤的流出物 I 在流化床反应器过渡区上部的气固快速分离区底部与终止剂接触,形成流出物 II,流出物 II 进入流化床反应器上部的气固快速分离区经气固分离后,气体进入后续工段分离,固体催化剂进入再生器再生;

(c) 来自再生器的已再生催化剂返回流化床反应器底部密相区继续进行反应;

其中,所述流化床反应器选自鼓泡流化床、湍动流化床、快速流化床或提升管反应器;流化床反应器中密相区通过缩径结构的过渡区与气固快速分离区相连;所述原料与终止剂的重量比为 5 ~ 1000 : 1,终止剂进料温度为 10 ~ 100℃。

2. 根据权利要求 1 所述 CO 气体氧化脱氢的方法,其特征在于流化床反应器的反应温度为 80 ~ 260℃,体积空速为 100 ~ 10000 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 0.5 ~ 10 : 1,反应压力为 -0.08 ~ 5.0MPa。

3. 根据权利要求 2 所述 CO 气体氧化脱氢的方法,其特征在于流化床反应器的反应温度为 130 ~ 240℃,体积空速为 1000 ~ 8000 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 0.6 ~ 8 : 1,反应压力为 0 ~ 3.0MPa。

4. 根据权利要求 1 所述 CO 气体氧化脱氢的方法,其特征在于催化剂选自铂系金属中的至少一种为活性组分,以单质计用量为催化剂重量的 0.003 ~ 1%;选自碱金属、碱土金属或过渡金属元素化合物中的至少一种为助剂,以单质计用量为催化剂重量的 0.005 ~ 15%;84 ~ 99.5%的颗粒直径平均为 20 ~ 300 微米的球形氧化铝载体。

5. 根据权利要求 4 所述 CO 气体氧化脱氢的方法,其特征在于催化剂选自活性组分选自铂系金属中的铂或钯,以单质计用量为催化剂重量的 0.02 ~ 0.8%;助剂选自 K、Mg、Ba、V、Mn、Fe、Cu、Ce、La 或 Sn 化合物中的至少一种,以单质计用量为催化剂重量的 0.01 ~ 10%。

6. 根据权利要求 1 所述 CO 气体氧化脱氢的方法,其特征在于流化床反应器选自快速流化床。

CO 气体氧化脱氢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 CO 气体氧化脱氢的方法,特别是关于采用流化床反应器耦合提升管反应器,快分装置,实用于 CO 气体原料氧化脱氢反应过程中。

背景技术

[0002] 草酸酯是重要的有机化工原料,大量用于精细化工生产各种染料、医药、重要的溶剂,萃取剂以及各种中间体。进入 21 世纪,草酸酯作为可降解的环保型工程塑料单体而受到国际广泛重视。此外,草酸酯常压水解可得草酸,常压氨解可得优质缓效化肥草酰氨。草酸酯还可以用作溶剂,生产医药和染料中间体等,例如与脂肪酸酯、环己乙酰胺、胺基醇以及许多杂环化合物进行各种缩合反应。它还可以合成在医药上用作激素的胸酰碱。此外,草酸酯低压加氢可制备十分重要的化工原料乙二醇,而目前乙二醇主要依靠石油路线来制备,成本较高,我国每年需大量进口乙二醇,2007 年进口量近 480 万吨。

[0003] 传统草酸酯的生产路线是利用草酸同醇发生酯化反应来制备的,生产工艺成本高,能耗大,污染严重,原料利用不合理。而采用一氧化碳偶联技术生产草酸酯已成为国内外研究的热点。

[0004] 众所周知,一氧化碳可从各种含一氧化碳的混合气中分离提取,工业上可用于分离一氧化碳的原料气包括:天然气和石油转化的合成气、水煤气、半水煤气以及钢铁厂、电石厂和黄磷厂的尾气等。现有 CO 分离提纯的主要方法是变压吸附法,我国有多家公司开发了变压吸附分离一氧化碳新技术,尤其是开发的高效吸附剂,对一氧化碳有极高吸附容量和选择性,可解决从氮或甲烷含量高的原料气中分离出高纯度一氧化碳的难题,可设计建成大型一氧化碳分离装置。尽管如此,由该技术从合成气中分离出的一氧化碳,在兼顾一氧化碳收率的前提下,通常情况下其氢气的含量可达到 1% 以上。而研究表明氢气的存在会导致后续 CO 偶联反应催化剂活性降低,直至反应无法进行,因此,开发一氧化碳选择除氢技术意义重大。

[0005] 目前,国内外报道的脱氢催化剂主要有 Pd/Al₂O₃、CoMo/Al₂O₃ 等,也有基于锰系金属氧化物的脱氢剂,但这些催化剂或脱氢剂一般用于高纯氮、高纯氧以及二氧化碳等非还原性气体的脱氢净化,且反应工艺采用的是固定床工艺。而对于 CO 还原气体存在下,现有催化剂和工艺对氢气的脱除率低,CO 的损失率高。如采用文献 CN97191805.8 公开的催化氧化脱氢的方法及催化剂,在用于氢气含量 10% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 220℃,体积空速 3000 小时⁻¹,氧气/氢气摩尔比为 0.6 : 1,反应压力为 0.5MPa 的条件下,CO 的损失率高达 1.5%,反应流出物中氢气的含量高达 1000ppm。

[0006] 上述文献所涉及的技术存在的主要问题是氢气脱除率低,且 CO 损失率高。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是以往文献技术中存在用于 CO 气体氧化脱氢反应过程中,存在氢气脱除率低,CO 损失率高的技术问题,提供一种新的 CO 气体氧化脱氢的方法。

该方法用于 CO 气体原料氧化脱氢过程中,具有氢气脱除率高,CO 损失率低的优点。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种 CO 气体氧化脱氢的方法,以含 CO 和氢气的混合气为原料,以选自水为终止剂,包括以下步骤:

[0009] (a) 原料首先从流化床反应器底部进入,在流化床反应器密相区及过渡区与催化剂接触反应,形成含有 CO 和催化剂的流出物 I;

[0010] (b) 来自 (a) 步骤的流出物 I 在流化床反应器过渡区上部的气固快速分离区底部与终止剂接触,形成流出物 II,流出物 II 进入流化床反应器上部的气固快速分离区经气固分离后,气体进入后续工段分离,固体催化剂进入再生器再生;

[0011] (c) 来自再生器的已再生催化剂返回流化床反应器底部密相区继续进行反应。

[0012] 上述技术方案中流化床反应器中密相区通过缩径结构的过渡区与气固快速分离区相连。流化床反应器的反应条件优选为:反应温度为 $80 \sim 260^{\circ}\text{C}$,体积空速为 $100 \sim 10000 \text{ 小时}^{-1}$,氧气/氢气摩尔比为 $0.5 \sim 10:1$,反应压力为 $-0.08 \sim 5.0 \text{ MPa}$ 。流化床反应器的反应条件更优选为:反应温度为 $130 \sim 240^{\circ}\text{C}$,体积空速为 $1000 \sim 8000 \text{ 小时}^{-1}$,氧气/氢气摩尔比为 $0.6 \sim 8:1$,反应压力为 $0 \sim 3.0 \text{ MPa}$ 。催化剂优选方案选自铂系金属中的至少一种为活性组分,以单质计用量为催化剂重量的 $0.003 \sim 1\%$;选自碱金属、碱土金属或过渡金属元素化合物中的至少一种为助剂,以单质计用量为催化剂重量的 $0.005 \sim 15\%$; $84 \sim 99.5\%$ 的颗粒直径平均为 $20 \sim 300$ 微米的球形氧化铝载体。催化剂更优选方案活性组分选自铂系金属中的铂或钯,以单质计用量为催化剂重量的 $0.02 \sim 0.8\%$;助剂选自 K、Mg、Ba、V、Mn、Fe、Cu、Ce、La 或 Sn 化合物中的至少一种,以单质计用量为催化剂重量的 $0.01 \sim 10\%$ 。流化床反应器优选方案选自鼓泡流化床、湍动流化床、快速流化床或提升管反应器。流化床反应器更优选方案选自快速流化床。原料与终止剂的重量比为 $5 \sim 1000:1$,终止剂进料温度为 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] 众所周知,一氧化碳和氢气均为还原性较强的气体,在二者与氧气共存条件下,通常情况是在选择氧化除去氢气的同时,CO 同样也会发生反应而损失较大。对于 CO 与氧气的反应和氢气与氧气的反应均为强放热反应,反应温升在一定程度下可以远高达 100°C 以上。研究还发现,一氧化碳存在下选择氧化除氢过程中,氢气的脱除率和 CO 的损失率与反应温度密切相关,温度越高氢气的脱除率越高,但 CO 的损失率也越高,而温度越低,CO 的损失率可以越低,但氢气的脱除率可能较难保证。因此,对于一氧化碳存在下选择氧化除氢过程中,温度的控制非常重要。本发明通过采用流化床催化剂,借助流化床温度分布均匀的特性,可以实现较高的氢气脱除率和较低的 CO 损失率。另外,考虑到采用 CO 气体原料氧化脱氢流化床反应器过程中,原料与催化剂长时接触情况下,依然会继续转化,尤其在 CO 气体原料氧化脱氢流化床反应器的沉降区域,大量未分离的催化剂在高温状态下会继续与 CO 发生反应,造成 CO 损失率高。本发明通过在催化剂与反应产物离开催化床层的出口位置区域注入终止剂,一方面,温度较低的终止剂与高温反应混合物及催化剂接触,可以大幅降低反应混合物及催化剂的温度,这可进一步加速高温反应混合物及催化剂的急剧降温过程,温度急剧降低的反应混合物及催化剂离开反应区后,副反应少,继续反应发生的几率小,降低了原料的损失率。

[0014] 本发明采用的 CO 气体原料氧化脱氢流化床反应器用于 CO 气体原料氧化脱氢反应,用图 1 所示装置,采用贵金属钯或铂负载氧化铝为催化剂,水为终止剂,在反应温度为

80 ~ 260℃, 体积空速为 100 ~ 10000 小时⁻¹, 氧气 / 氢气摩尔比为 0.5 ~ 10 : 1, 反应压力为 -0.08 ~ 5.0MPa 的条件下, 原料与贵金属流化床催化剂接触, 原料中的氢气被氧化为水, 在含 CO 的气体原料中, 氢气的体积百分含量为大于 0 ~ 15% 的条件下, 氢气的脱除率可达到 100%, CO 的损失率可小于 0.5%, 取得了较好的技术效果。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明 CO 气体氧化脱氢的方法中采用的流化床反应器示意图。

[0016] 图 1 中 A 是密相区、B 是过渡区、C 是沉降区、1 是原料进口, 2 是分布器或分布板, 3 是换热器, 4 是提升管, 5 是沉降器, 6 是快分装置, 7 是导气管, 8 是旋风分离器, 9 是集气室, 10 产物气体出口, 11 是汽提器, 12 是再生斜管, 13 是待生斜管, 14 是汽提蒸汽入口, 15 是终止剂注入入口。

[0017] 图 1 中原料由原料进口 1 引入, 经气体分布器或分布板 2 分布后进入流化床的密相区 A 与催化剂接触反应, 催化剂与反应混合物经过渡区 B 进入提升管 4; 经提升管 4 上端 (末端) 的旋流快分装置 6 快速分离后, 大部分催化剂进入沉降器 C 的下部区域, 反应混合物夹带的部分催化剂进入沉降器 5 上部稀相空间经旋风分离器 8 进行二次分离, 分离后的产品气经旋风分离器 8 的出口进入集气室 9, 由产物气体出口 10 引出。来自旋风分离器 8 分离后的催化剂经旋风分离器 8 的料腿返回沉降器 5 的下部区域。沉降器 5 内的沉降区 C 下部的待生催化剂进入汽提器 11, 经来自汽提蒸汽入口 14 的汽提蒸汽汽提后, 经待生斜管 12 进入再生器 (图中再生器省略), 再生剂经再生斜管 12 进入流化床反应器密相区 A。另外, 沉降器 5 内的部分催化剂经换热器 3 换热后进入流化床反应器密相区 A 底部与催化剂混合继续反应, 整个过程循环进行。

[0018] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述, 但不限于本实施例。

具体实施方式

[0019] 【实施例 1】

[0020] 将草酸铁溶解在水中, 加热到 70℃, 真空旋转浸渍在平均颗粒直径为 50 微米的 Al₂O₃ 小球上, 而后于 120℃干燥 6 小时。将 SnCl₂、硝酸镁和硝酸钼分别溶解于水中, 用 HCl 调节溶液使其 pH 值为 4 左右, 而后将此溶液加热到 80℃, 再次浸渍在载体上, 而后于 140℃干燥 8 小时, 接着在 450℃空气气氛中焙烧 4 小时, 在 400℃氢气气氛中还原 2 小时, 得到催化剂 A, 其组成为如表 1。

[0021] 称取上述制备的催化剂 A 装入附图 1 所示装置的反应器内, 用氢气含量 10% 的 CO 混合气体为原料, 在反应温度 220℃, 体积空速 3000 小时⁻¹, 氧气 / 氢气摩尔比为 0.6 : 1, 反应压力为 0.5MPa 的条件下, 反应结果为: CO 的损失率为 0.31%, 反应流出物中氢气的含量为 2ppm。

[0022] 【实施例 2】

[0023] 将硝酸铁溶解在水中, 加热到 80℃, 真空旋转浸渍在平均颗粒直径为 60 微米的 Al₂O₃ 小球上, 而后于 120℃干燥 4 小时。将氯化钾和氯钼酸铵分别溶解于水中, 用 HCl 调节溶液使其 pH 值为 4 左右, 而后将此溶液加热到 80℃, 再次浸渍在载体上, 而后于 140℃干燥 4 小时, 接着在 450℃空气气氛中焙烧 4 小时, 在 400℃氢气气氛中还原 2 小时, 得到催化剂

B,其组成为如表 1。

[0024] 称取上述制备的催化剂 B 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气含量 8% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 180℃,体积空速 1000 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 0.7 : 1,反应压力为 0.2MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.21%,反应流出物中氢气的含量为 5ppm。

[0025] 【实施例 3】

[0026] 将硝酸铈、硝酸铷分别溶解于水中,真空浸渍在平均颗粒直径为 100 微米的 Al₂O₃ 小球上,140℃干燥 4 小时。将氯铂酸铵溶解于乙醇溶液中,再次浸渍在载体上,140℃干燥 4 小时,接着在 450℃空气气氛中焙烧 4 小时,在 300℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 C,组成见表 1。

[0027] 称取上述制备的催化剂 C 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气含量 0.5% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 200℃,体积空速 3000 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 1 : 1,反应压力为 -0.05MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.33%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0028] 【实施例 4】

[0029] 将硝酸锰、硝酸钾分别溶解于水中,真空旋转浸渍在平均颗粒直径为 80 微米的 Al₂O₃ 小球上,140℃干燥 4 小时。将氯亚钨酸溶解于乙醇溶液中,再次浸渍在载体上,140℃干燥 4 小时,接着在 450℃空气气氛中焙烧 4 小时,在 450℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 D,组成见表 1。

[0030] 称取上述制备的催化剂 D 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气在 350℃还原 4 小时,然后用氢气含量 1% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 130℃,体积空速 800 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 8 : 1,反应压力为 5.0MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.15%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0031] 【实施例 5】

[0032] 将硝酸铁、硝酸钡分别溶解于水中,真空旋转浸渍在平均颗粒直径为 100 微米的 Al₂O₃ 小球上,140℃干燥 4 小时。将氯钨酸铵溶解于乙醇溶液中,再次浸渍在载体上,140℃干燥 4 小时,接着在 450℃焙烧 4 小时,在 350℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 E,组成见表 1。

[0033] 称取上述制备的催化剂 E 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气在 350℃还原 4 小时,然后用氢气含量 0.5% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 100℃,体积空速 500 小时⁻¹,氧气 / 氢气摩尔比为 5 : 1,反应压力为 4.0MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.12%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0034] 【实施例 6】

[0035] 取 200 克平均颗粒直径为 120 微米的 Al₂O₃ 小球,浸渍在含 8.0 克氯铂酸、14 克硝酸镁、15 毫升盐酸的 200 毫升水溶液中,取出后在 140℃烘干 4 小时,接着在 450℃空气气氛中焙烧 2 小时,在 350℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 F,组成见表 1。

[0036] 称取上述制备的催化剂 F 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气在 350℃还原 4 小时,然后用氢气含量 0.5% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 250℃,体积空速 8000 小

时⁻¹,氧气/氢气摩尔比为 0.7 : 1,反应压力为 0.2MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.20%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0037] 【实施例 7】

[0038] 将硝酸铈、硝酸锆、硝酸铁分别溶解于水中,真空浸渍在平均颗粒直径为 150 微米的 Al₂O₃ 小球上,140℃干燥 4 小时。将氯钼酸铵溶解于乙醇溶液中,再次浸渍在载体上,140℃干燥 4 小时,接着在 450℃空气气氛中焙烧 2 小时,在 300℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 G,组成见表 1。

[0039] 称取上述制备的催化剂 G 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气在 350℃还原 4 小时,然后用氢气含量 5% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 190℃,体积空速 5000 小时⁻¹,氧气/氢气摩尔比为 2 : 1,反应压力为 2.0MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.38%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0040] 【实施例 8】

[0041] 将硝酸铜、硝酸镧、硝酸镍分别溶解于水中,真空浸渍在平均颗粒直径为 200 微米的 Al₂O₃ 小球上,140℃干燥 4 小时。将氯钼酸铵溶解于乙醇溶液中,再次浸渍在载体上,140℃干燥 4 小时,接着在 450℃空气气氛中焙烧 4 小时,在 300℃氢气气氛中还原 4 小时,而后在氮气气氛中冷却至室温,得到催化剂 H,组成见表 1。

[0042] 称取上述制备的催化剂 H 装入附图 1 所示装置的反应器内,用氢气在 350℃还原 4 小时,然后用氢气含量 1% 的 CO 混合气体为原料,在反应温度 90℃,体积空速 200 小时⁻¹,氧气/氢气摩尔比为 1 : 1,反应压力为 1.0MPa 的条件下,反应结果为 :CO 的损失率为 0.58%,反应流出物中氢气的含量为 0。

[0043] 【比较例 1】

[0044] 该氧化催化剂的制备参照美国专利 US4812597 里的实施例 2 所示。元素分析表明就整个催化剂而言按照质量百分数计含有 Pt 0.20%, Sn 0.23%, Li 0.20%。

[0045] 按照实施例 1 的相同的原料及条件,只是采用固定床反应器,反应结果为 :CO 的损失率为 2.5%,反应流出物中氢气的含量为 150ppm。

[0046] 【比较例 2】

[0047] 该氧化催化剂的制备参照美国专利 US6858769 里的实施例 3 所示。元素分析表明就整个催化剂而言按照质量百分数计含有 Pt 0.14%, Sn 0.16%, Li 0.72%。

[0048] 按照实施例 2 的相同的原料及条件,只是采用固定床反应器,反应结果为 :CO 的损失率为 3.1%,反应流出物中氢气的含量为 180ppm。

[0049] 显然本发明方法用于 CO 混合气体选择氧化除氢反应,具有更高的氢气脱除率和更低的 CO 损失率。

[0050] 表 1 催化剂的组成

[0051]

催化剂编号	催化剂重量组成 (以金属计)
A	0.17% Pd+0.28% Sn+0.23% Mg+0.12% Fe/Al ₂ O ₃
B	0.45% Pd+0.40% K+0.22% Fe/Al ₂ O ₃

C	0.01% Pt+1% Nb+0.2% Rb/ Al_2O_3
D	0.34% Pd+1.0% K+0.46% Mn/ Al_2O_3
E	0.11% Pd+0.6% Ba+0.2% Fe/ Al_2O_3
F	0.6% Pt+1.1% Mg/ Al_2O_3
G	0.8% Pd+10% Ce+0.003% Zr+0.0507% Fe/ Al_2O_3
H	0.005% Pd+0.015% La+5% Cu+0.2% Ni/ Al_2O_3

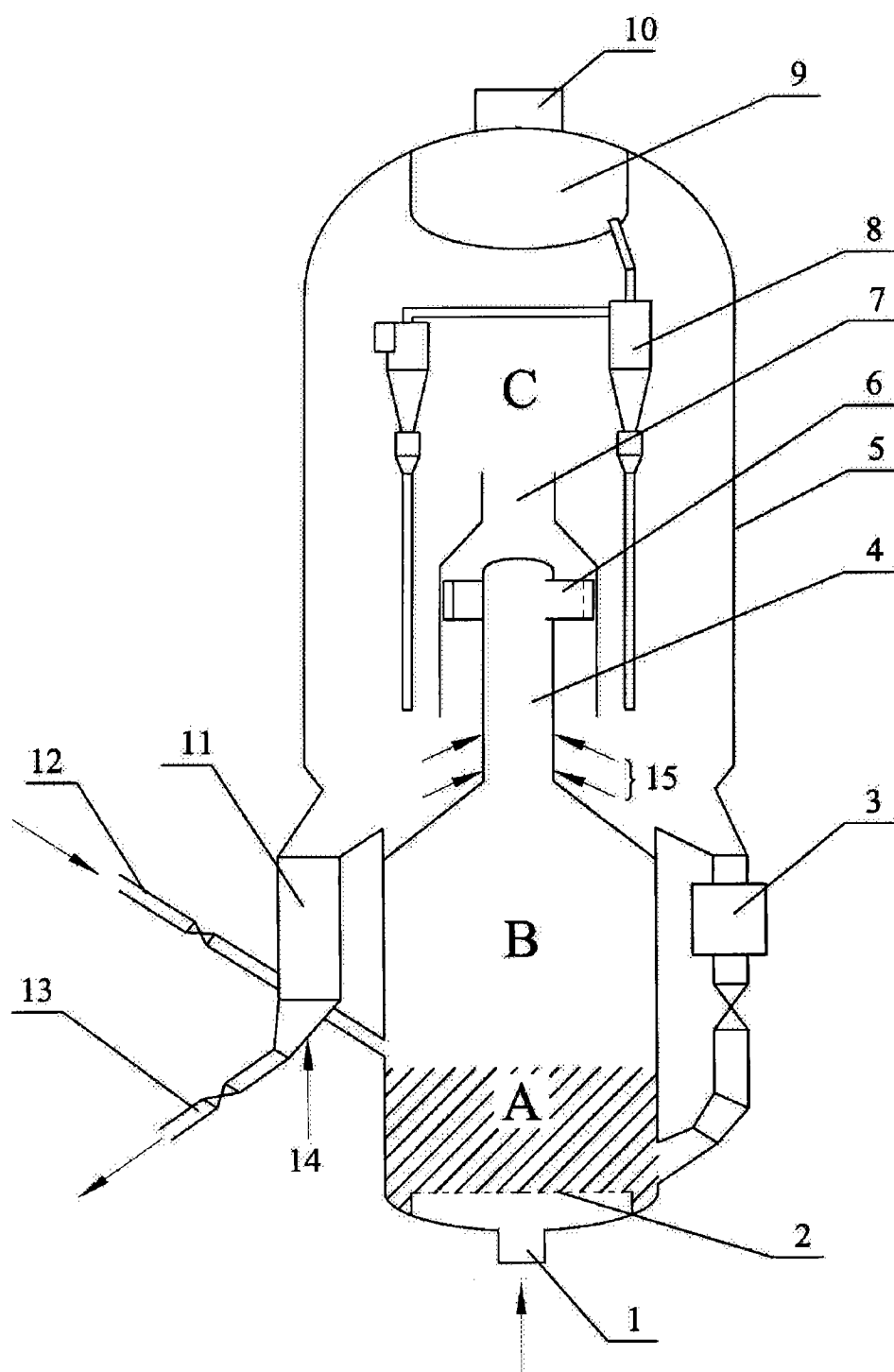


图 1