

# 国产 BC-249 IV 型高负荷苯酐催化剂的工业应用

孙立为

(南京市金陵石油化工有限责任公司化工一厂, 江苏 南京 210038)

**摘要:**在金陵石化公司苯酐装置上,考察了北京化工研究院开发的高负荷 BC-249 IV 型苯酐催化剂的应用情况。结果表明,该催化剂的诱导期从投料至 90 g 负荷所用时间长度为 55 d,进口催化剂诱导期为 58 d,基本相同。两年正常生产期内,在反应器单管风量  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ 、盐浴温度  $358 \text{ }^\circ\text{C}$ 、邻二甲苯质量浓度  $90 \text{ g}/\text{m}^3$  的反应条件下,反应器出口气体中苯酐含量均处于 95.6% 之上,苯酐产品收率下降较慢,两年内苯酐装置精苯酐平均质量收率达 108.55%。工艺运行数据表明:采取减少装置非计划停次数及开工前将盐温提高  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  两项措施,可加强催化剂的稳定性;BC-249 IV 型苯酐催化剂的性能达到了同类型进口苯酐催化剂的标准。

**关键词:**苯酐 催化剂 反应器 热点

**中图分类号:**O626.32 **文献标识码:**A

邻苯二甲酸酐(简称苯酐)常温下为一种白色针状结晶体,易燃,在沸点以下易升华,有特殊轻微的刺激性气味<sup>[1]</sup>。苯酐是一种重要有机化工原料,其主要用于生产邻苯二甲酸酯类增塑剂、不飽和聚酯树脂、醇酸树脂等,广泛应用于塑料、涂料、合成材料等领域<sup>[2]</sup>。苯酐的生产方法均采用邻二甲苯为原料的固定床气相反应器<sup>[3]</sup>。

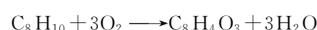
目前“60 g”、“70 g”低负荷苯酐催化剂已基本国产化,性能达到了国外同类催化剂水平,但产能较低,已逐渐被高负荷苯酐催化剂取代。由于“80 g”、“90 g”国产高负荷催化剂性能一直无法达到国外同类型苯酐催化剂的水平,因此国内苯酐装置一直采用进口高负荷催化剂,主要有德国巴斯夫公司和南方化学公司生产此类催化剂。为实现高负荷苯酐催化剂的国产化,北京化工研究院研制出 BC-249 IV 型“90 g”高负荷催化剂,并与金陵石化公司合作,在苯酐装置上实施了 BC-249 IV 型高负荷苯酐催化剂的工业应用。

## 1 苯酐工艺流程

苯酐由邻二甲苯与空气中的氧气在反应器内催化剂上发生反应生成。邻二甲苯常温时为液体,经过滤、加热后进入反应器。空气由透平机带动鼓风机吸入,经过滤、加热后送入反应器。反应器内除主反应生成苯酐外,还有副反应生成少量其他物质,将生成物总称为粗苯酐。气态粗苯酐经冷却、冷凝器变为液态粗苯酐,再经预处理、除

轻组分和重组分得到精苯酐。

邻二甲苯氧化制苯酐属于典型的气相选择性催化氧化反应,该类型反应具有的特性为:1)强放热反应;2)不完全氧化;3)反应途径多,副反应多;4)反应具有爆炸可能性。催化剂装在固定床反应器中,邻二甲苯与过量空气的混合物在固定床列管反应器内与苯酐催化剂接触,于  $400\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  及高空速条件下发生催化氧化反应,反应产物为苯酐及少量顺酐、苯酞等,主反应式如下:



## 2 BC-249 IV 型催化剂在苯酐装置上的应用

### 2.1 装填及活化

2010 年底,BC-249 IV 型苯酐催化剂在金陵石化苯酐装置上进行装填,采用四段式装填。装填情况见表 1。

表 1 BC-249 IV 型苯酐催化剂装填高度及压降

催化剂层号	装填高度/mm
D	$490 \pm 20$
C	$800 \pm 25$
B	$700 \pm 25$
A	$1\,400 \pm 25$
四层总高度	$3\,390 \pm 95$

注:总压力降为  $15\,000 \pm 400 \text{ Pa}$ 。

收稿日期:2012-12-11;修改稿收到日期:2013-01-06。

作者简介:孙立为(1974-),工程师,主要从事苯酐生产和工艺。E-mail:sunlw.jlsh@sinopec.com。

采取压力降测试和高度完全测试装填催化剂来检验催化剂装填情况是否合格<sup>[4]</sup>。在催化剂的装填过程中为保证装填效果,对反应器内表面及列管进行了清洗干燥处理,对每段催化剂的装填速率、装填高度进行严格控制,全部安装完毕后再对所有列管催化剂的总高和压降进行检查,不合格的及时进行处理,保证装填质量。

待所有设备均已具备开车条件后,开始对反

应器升温,活化催化剂。催化剂主要活性物质为 $V_2O_5-TiO_2$ ,并在其中添加碱金属 Rb、CS 等助催化剂,改变催化剂的酸碱度和分布<sup>[5]</sup>。升温活化的目的在于脱除催化剂内的物理水分,确保催化剂的强度,分解催化剂组分内的相关有机物质,在氧化气氛下对催化剂活性组分中的钒物质等进行合理的价态调整,以获得理想的催化性能。具体的升温活化过程见表 2。

表 2 BC-249Ⅳ型苯酐催化剂活化升温过程

温度范围/℃	升温速率/(℃·h <sup>-1</sup> )	升温时间/h	累计升温时间/h	单管风量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )
25~60	8	6	6	≥1.0
60~120	4	15	21	≥1.0
120	维持	4	25	≥1.0
120~250	6	22	47	≥1.0
250	维持	2	49	≥1.0
250~405	7	30	79	≥0.5
405~410	维持	4	83	≥0.5

## 2.2 开工后催化剂诱导期情况

催化剂活化之后,将反应器的熔盐自然降温,当盐温降至 388℃时,按风量 3.2 m<sup>3</sup>/h 管通入空气,将相当于邻二甲苯浓度为 35 g/m<sup>3</sup> 的邻二甲苯投入反应器,及时观察热点温度及床温分布的变化。由于邻二甲苯氧化的主、副反应均为强烈的放热反应,随着反应热的放出,反应气体的温度

很快上升,因同时将反应的热量传给管外循环的熔盐,形成一个较稳定的热点温度,使反应能正常的进行。当氧化负荷达到 90 g 时,诱导期结束,共耗时 55 d。热点温度在所有催化剂床层中必须仔细观察,并应不超过报警温度限制中的运作<sup>[6]</sup>。诱导期间反应器具体操作参数及催化剂热点温度见表 3。

表 3 诱导期间反应器操作参数及热点温度

诱导期/ d	负荷 FFI-103/ g	风量 FI-101/ (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	盐温 TI-121/ ℃	催化剂热点温度/℃								
				TI-132	TI-133	TI-134	TI-135	TI-136	TI-137	TI-138	TI-139	
1	36.0	52 196	388.1	416.1	417.3	417.7	421.6	416.6	417.3	420.2	420.0	
2	38.0	51 964	387.9	417.0	418.6	419.6	423.7	417.6	418.8	422.2	421.2	
3	41.0	55 733	387.7	423.4	424.5	426.6	430.9	423.1	425.3	428.9	427.2	
4	45.0	58 563	385.7	425.3	427.0	428.6	433.4	424.7	427.4	431.3	428.9	
5	47.6	58 543	385.5	424.4	426.1	427.4	432.7	423.8	426.3	430.7	427.0	
6	51.3	61 903	383.1	424.5	426.7	428.4	433.5	423.9	427.3	431.0	427.3	
7	54.2	65 116	380.4	423.4	426.9	425.5	432.5	424.1	425.6	428.9	426.9	
8	56.0	65 296	379.8	426.3	429.5	428.7	436.6	428.4	432.6	439.7	429.7	
9	58.1	65 224	377.8	423.8	426.1	426.4	435.8	423.4	425.5	431.6	426.1	
10	59.7	65 106	378.1	428.5	430.2	430.6	442.5	426.9	428.7	437.4	430.9	
15	64.5	65 176	369.9	423.6	425.0	424.1	443.0	420.9	421.0	435.0	426.1	
20	68.0	65 141	367.6	432.4	432.3	427.4	449.1	424.1	423.4	443.4	435.5	
25	72.2	65 221	365.9	438.7	438.8	433.0	448.3	430.4	426.9	445.8	440.9	
30	76.7	65 122	363.7	445.0	447.5	438.5	446.9	442.2	433.5	447.3	447.4	
35	79.6	65 112	362.4	447.1	449.3	442.1	446.2	447.2	438.9	447.3	448.9	
40	82.7	65 335	361.2	444.9	447.6	441.0	442.4	445.3	439.4	444.2	446.2	
45	85.0	65 231	359.9	443.8	446.9	441.2	441.1	444.2	440.2	442.5	445.5	
50	88.1	65 147	358.8	442.1	445.2	440.8	440.5	443.7	439.1	441.4	444.8	
55	90.0	65 198	358.0	440.8	443.9	439.0	439.1	442.3	438.5	440.6	443.7	

由表 3 可知:在 55 d 诱导期内,反应负荷逐步提升,盐温逐步降低,反应器 8 个热点温度始终控制在 410~450℃,反应控制较好。苯酐装置上

一次用的 BASF 的 HYHL-4 型“90 g”催化剂诱导期为 58 d,两者相比诱导期耗用时间基本相同,这表明国产 BC-249Ⅳ型高负荷苯酐催化剂性能

良好,诱导期时间没有延长。

观察反应器出口粗苯酐气体分析,结果见表 4。

表 4 诱导期间反应器出口气体各组分含量分析

诱导期/ d	$w(\text{CO}),$ %	$w(\text{CO}_2),$ %	$w(\text{顺酐}),$ %	$w(\text{柠糖酐}),$ %	$w(\text{苯甲酸}),$ %	$w(\text{甲酸}),$ %	$w(\text{苯酐}),$ %	$w(\text{苯酐}),$ %	$w(\text{邻二甲苯}),$ %
1	0.45	1.13	2.337	0.323	0.220	0	0.010	97.20	0
2	0.41	1.21	4.853	0.610	0.396	0.022	0.012	94.12	0.002 5
3	0.40	1.25	4.212	0.731	0.737	0.014	0.021	94.28	0
4	0.46	1.27	4.057	0.719	0.720	0.026	0.027	94.45	0.002 1
5	0.41	1.30	3.938	0.747	0.721	0.016	0.023	94.57	0.002 3
6	0.46	1.28	3.269	0.542	0.386	0	0.022	95.78	0
7	0.49	1.32	3.956	0.608	0.288	0	0.065	95.08	0
8	0.52	1.39	4.562	0.609	0.287	0	0.065	95.08	0.001 4
9	0.50	1.45	3.019	0.535	0.445	0	0.018	98.98	0.001 3
10	0.54	1.49	3.669	0.528	0.313	0	0.017	95.47	0.001 5
15	0.53	1.46	3.753	0.398	0.535	0	0.022	95.29	0.001 6
20	0.53	1.37	3.901	0.651	0.625	0.089	0.029	94.70	0.001 4
25	0.53	1.33	2.569	0.490	0.865	0.029	0.091	95.96	0.001 8
30	0.55	1.61	2.422	0.224	0.987	0	0.032	96.33	0
35	0.51	1.56	3.650	0.310	0.620	0.033	0.038	95.35	0.001 5
40	0.58	1.41	2.628	0.324	0.914	0.014	0.045	94.09	0.001 6
45	0.55	1.68	3.167	0.205	0.928	0.037	0.057	95.61	0
50	0.57	1.70	3.459	0.261	0.916	0.018	0.059	95.29	0.001 2
55	0.58	1.69	3.614	0.237	0.905	0.023	0.052	95.17	0.001 3

由表 4 可知:在诱导期内,反应器出口气体中 CO 与 CO<sub>2</sub> 总量小于 2.5%,顺酐含量小于 6%,柠糖酐、苯甲酸含量小于 1%,甲基苯甲酸、苯酐和邻二甲苯含量小于 0.1%,苯酐含量大于 94%,全部达到 BC-249 IV 型催化剂的设计要求,也完全达到同类型进口 HYHL-4 型催化剂的指标要求。

### 2.3 催化剂正常生产时操作情况

从 2011 年 2 月至 2012 年 10 月,BC-249 IV 型催化剂一直处于正常生产状态,氧化负荷一直维持在 90 g/m<sup>3</sup>,处于高负荷状态,催化剂热点(共 30 点)位置变动情况见图 1。

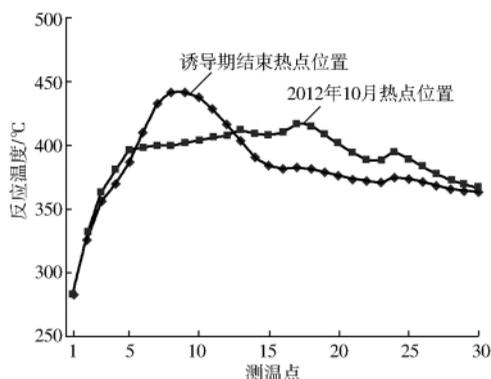


图 1 催化剂热点前后对比

由图 1 可知:至 2012 年 10 月反应热点已从前段移至中段,温度从 440 °C 下降至 420 °C,但反应峰明显变宽,原来集中在前段的反应已有一部分移至中段催化剂反应,反应从前段至中段比较

均匀,前段活性未见明显下降,催化剂工况保持稳定状态。

分析正常生产期内反应器出口气体中苯酐的含量,见图 2。

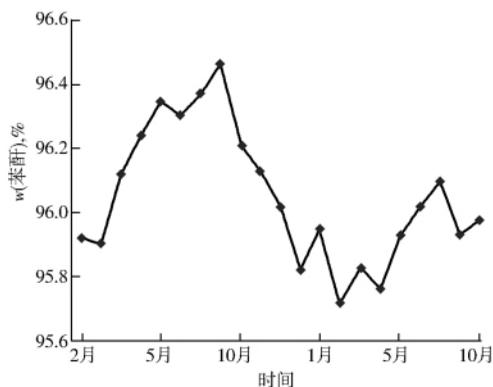


图 2 反应器出口苯酐含量趋势

由图 2 可知:从 2011 年 2 月至 2012 年 10 月,反应器出口气体中苯酐含量一直处于 95.6% 以上,达到了催化剂的设计要求,与 HYHL-4 型进口催化剂相当,这表明在正常生产时 BC-249 IV 型催化剂的性能比较稳定。

用该催化剂生产的苯酐产品质量一直保持稳定状态,一等品率为 100%,见表 5。该催化剂开工近两年来,一直表现出较强的稳定性,单位产品原料的消耗一直处于较低水平,平均苯酐收率为 108.55%,并且收率下降缓慢,与同类型进口催化

剂处于相同水平。

表5 苯酐质量控制表

质量项目	指标	实际最高值	实际最低值
结晶点/℃	≥130.3	130.8	130.6
w(游离酸), %	≤0.5	0.03	0.01
熔融色号(铂-钴色号)	≤50	35	20
热稳定性(铂-钴色号)	≤150	80	45
纯度 %	≥99.5	99.73	99.67

### 3 高负荷 BC-249 IV 型催化剂优化运行的措施

1) 在 BC-249 IV 型催化剂处于正常生产期间内应尽量减少苯酐装置停车次数。如停车次数较多, 催化剂中的钒的价态将明显上升, 对催化剂造成不利影响, 因此, 应尽量保持装置平稳运行, 减少苯酐装置的非计划停工次数<sup>[7]</sup>。

2) 优化操作, 有效稳定催化剂性能。投料初期维持较高温度热点可加强催化剂电子云的离域化。从量子化学的观点来看, 催化剂电子云的高度离域化, 对反应物分子侧翼亲合热能加强, 催化剂活性增强促进反应进行, 这样更有利于维持较高的反应区域温度<sup>[8]</sup>。因此每次再开车前将反应器盐温从停工时的温度提高 10 °C, 保证投料时盐温比停车前高 8 °C 左右, 并在此盐温下缓慢提升氧化负荷, 将苯酐催化剂性能重新激活, 使热点上升至 430 °C, 待热点稳定后再在提高风量、负荷的同时缓慢

降低盐温, 直到恢复到停车前的工艺参数, 这种优化操作可以进一步保持催化剂的稳定性。

### 4 结论

国产 BC-249 IV 型催化剂的苯酐收率和产品质量达到进口 HYHL-4 型催化剂的性能要求。该催化剂运行近两年来状态稳定, 能适应苯酐装置高负荷生产的要求, 衰退速率缓慢, 寿命预期较长, 具有良好的经济效益。

### 参考文献

- [1] 马伟棉. 苯酐生产工艺进展[J]. 河北化工, 2006, 29(9): 21-22.
- [2] 吕咏梅. 我国苯酐工业生产与发展[J]. 中国石油和化工, 2001, (12): 33-34.
- [3] 王俐. 世界苯酐工业发展近况[J]. 化工技术经济, 2004, 22(1): 21-24.
- [4] 王继强, 翟梅. 新型苯酐催化剂装填方法浅析[J]. 山东化工, 2008, 37(9): 37-38.
- [5] 吴保军, 胡波, 卢灏, 等. 新型高负荷苯酐催化剂[J]. 石油化工, 2003, 32(3): 205-207.
- [6] 王继强. 浅析 BASF 04-66 进口催化剂的诱导与活化[J]. 化工中间体, 2009, (5): 32-35.
- [7] 周晓东. BC-239 型苯酐催化剂的工业应用[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(7): 29-32.
- [8] 滕浩. 装置开停车对苯酐催化剂反应条件的影响[J]. 精细石油化工进展, 2008, 4(3): 31-33.

## INDUSTRIAL APPLICATION OF DOMESTIC BC-249 IV HIGH LOAD PHTHALIC ANHYDRIDE CATALYST

Sun Liwei

(No. 1 Chemical Plant of Jinling Petrochemical Corporation Ltd.  
Nanjing 210038, Jiangsu, China)

**Abstract:** Application of high load BC-249 IV phthalic anhydride catalyst, developed by Beijing Research Institute of Chemical Industries, in PA plant of Jinling Petrochemical Corporation was studied. Process changes and stability in induction and normal production period of the catalyst were investigated. 55 days are needed for induction period from initial feeding of the catalyst to 90 g loads, almost the same as that of the imported one, about 58 days. During the two-year's normal production period, under the conditions of reactor single tube air volume 4 m<sup>3</sup>/h, salt bath temperature 358 °C, *o*-xylene mass density of 90 g/m<sup>3</sup>, the PA content of the reactor outlet gas has been above 95.6%, PA product yield decreased quiet slowly, average mass yield of the fine phthalic anhydride was 108.55%. Process data show that BC-249 IV type phthalic anhydride catalyst achieves the same standard compared with the same type of imported phthalic anhydride catalyst. In addition, two measures should be taken to strengthen the stability of the catalyst. One is to reduce the times of unscheduled shutdown, another is to increase the salt temperature by 10 °C before start-up.

**Key words:** phthalic anhydride; catalyst; reactor; hot point