

10079-01-010

P578.9

8746

32

邻二甲苯氧化制苯酐生产尾气催化焚烧
催化剂——NZP—S型的性能考察报告

郑大明

沸石型氧化催化剂的开发
与利用

杭州大学催化研究室

一九八三年九月

邻二甲苯氧化制苯酐生产尾气催化焚烧催化剂

——NZP—3型的性能考察报告

一、引言

邻二甲苯氧化制苯酐生产尾气中含有相当数量的苯酐、顺酐、一氧化碳、微量的苯甲酸、苯酞及其他中间氧化物，可能还有未转化的原料、二甲苯等。具有强烈的刺激性和催泪性，不能直接排放，必须经过适当的处理。

目前，国内主要采用水洗后排放，或回收反酸工艺。虽然可以减轻一些对大气的污染，但是由于很多水洗塔效率不高，洗脱效果差，尤其是CO无法除去，所以并不能达到无害排放的要求。另一方面洗下来的水有机杂质多，酸性强，颜色深，臭味重，必须作二次处理。有的厂回收顺酸或反酸，但仍有污水或废气。因此迫切需要研制一些高效、节能，方便易行的处理方法。

七十年代发展起来的催化焚烧法，是其中最希望的一种，苯酐生产尾气催化焚烧工艺最早由法国罗纳，普朗克公司开发，用于该公司的邻二甲苯氧化工艺，取得成功，以后又转让给日、美等国，现在国外有许多公司或厂家采用此工艺。

该工艺的特点，起燃温度低，转化率高，操作费用省，节能，没有二次污染。该法的关键在于一种高效而耐久的催化剂。

根据浙江省科委的安排，我们利用浙江储量丰富，价格低廉的天然沸石为担体，以贵金属，Pt为主要活性组份制成多种型号的催化剂，对各类有机物的氧化性能进行了考察。在实验室研究的基础上先

—1— 杭州家具厂 14人 已具严重污染 共54人
告状。上海广告联合社议，浙江图书馆和冷冻机
厂等

后研制成NZP-1型催化剂，主要用于喷漆烘房尾气的处理。已作为浙江省重点推广项目。NZP-2型催化剂，主要用于苯法，苯酐生产尾气的净化处理。在苏州合成化工厂进行了中试。已于今年5月在化工部科技局，炼化司联合主持下，通过了技术鉴定。

根据化工部81、82年在北京召开的两次邻二甲苯固定床氧化制苯酐技术开发座谈会的纪要精神，我们开展了对邻二甲苯氧化制苯酐生产尾气催化焚烧催化剂的研究。

邻二甲苯法与苯法，苯酐生产尾气的差别在于：

①尾气成分的差别：前者含顺酐量较大并有苯酐，后者有不易氧化的1-4——萘醌。

②空烃比不同：前者20~30/1 后者10~15/1

由于邻二甲苯法的空烃比大，尾气中可燃物的浓度比较低，污染物燃烧产生的热量使体系自升温没有苯法高，因此欲使催化燃烧反应热维持体系的热平衡，催化剂的活性必须很高，反应温度相当低才行。从这点上讲比苯法、苯酐生产尾气焚烧催化剂要求更苛刻。

二、催化剂的组成及物性

苯酐% = 公斤八百元
引进开始便宜 = 8 + 10 提之价

1. 催化剂的组成

NZP-3型系由浙江缙云县产的天然沸石，经离子交换改性后作为担体，以Pt为活性成份，其含量为0.03%左右。价格降低

根据实验室的具体条件，为进行大量评价的方便及向实际应用过渡，为此制备了两种粒度的催化剂 ①20~40目小颗粒 ②3~5mm的工业实用粒度。

2. 催化剂的基本物性

堆密度

比表面: $30 \text{ m}^2/\text{g}$

平均孔径:

颗粒压碎强度

3. 催化剂的床层压降:

催化剂粒度 $3-5 \text{ mm}$ 天然形态

反应床管径 25 mm

空速、床层高度、压之间的关系如表1 (如图1)

表1 催化剂床层压降与空速及床层厚度关系

催化剂装量 (ml)	床层厚度 (cm)	空 速 (hr^{-1})	床层压降 (mm) 水柱
50	9	5000	14
		10000	42
		15000	59
100	18	5000	42
		10000	69
		15000	151
150	27.1	5000	88
		10000	156
		15000	250

从催化剂床层压力降试验表明, 若用 $3-5 \text{ mm}$ 天然形态的催化剂, 若使用空速 $10000-15000 \text{ hr}^{-1}$, 催化剂床层厚度 15 cm 左右, 床层压降一般可在 $100 \text{ mm H}_2\text{O}$ 柱以下。

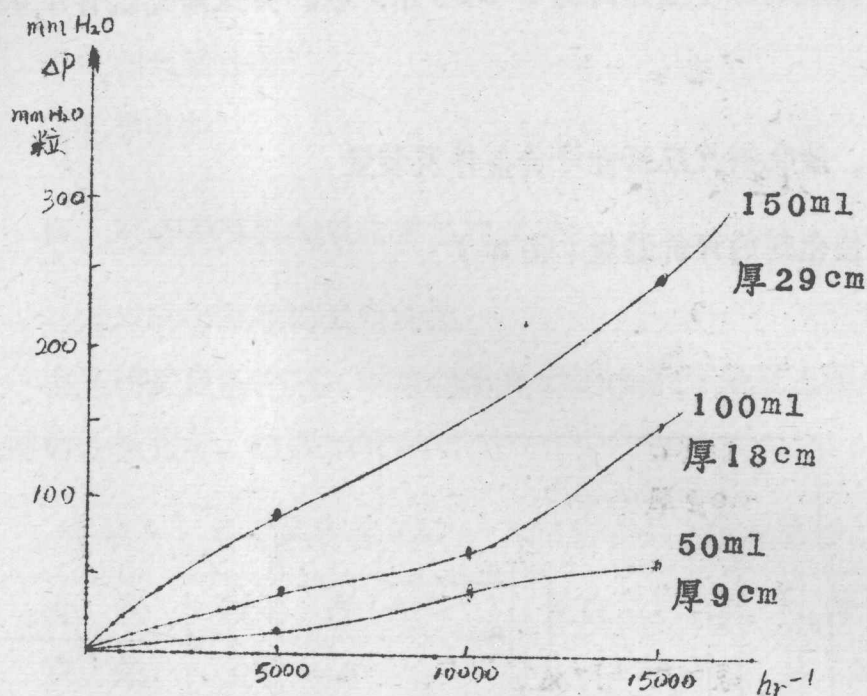


图1 催化剂床压降与床层厚度及空速的关系

压降同床径也很有关系。根据NZP-2型催化剂,(形状粒度与3型相同,)在苏州合成化工厂载线中试。催化剂床层厚度15cm,在600℃条件,操作线速与压降的关系列表2

表2 催化剂床层压降与操作线速关系(600℃)

毕托管压差 (mm)	操作线速 (m/Sec)	P_1 (mm)	P_2 (mm)	床层压降 (mm)H ₂ O柱
52	1.380	220	175	45
41	1.345	160	120	40
29	1.032	126	93	33
24	0.937	88	61	27
21	0.877	85	60	25
15	0.741	49	30	19

数据表明即使线速高达 1.380 米/秒。其压降也仅有 45 毫米水柱。

三、催化剂反应活性评价条件及装置

1. 催化剂的评价装置 (图2)

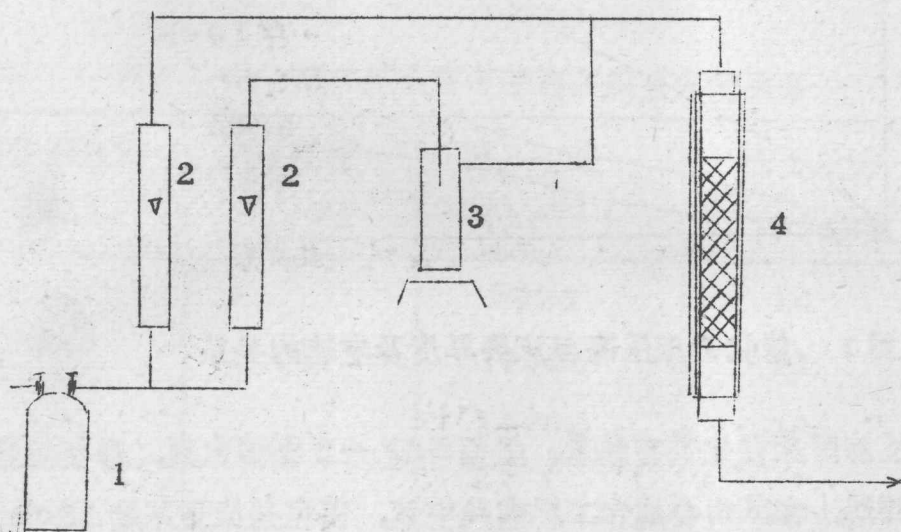


图2 催化剂评价装置

1. 空气源 2. 流量计 3. 进料器 4. 催化反应器

2. 评价条件

催化剂装填量 $2 \sim 4$ ml

空气流量 $150 \sim 300$ ml

空速 4500 hr^{-1}

进料方式: 反应物汽化后由空气流带入。

3. 分析方式:

① 气相色谱分析

② 化学分析

四、对各类有机物氧化活性的试验

1. 对各种有机物的氧化活性:

在上述反应条件下, 以转化率大于99%的下限反应温度作为催化剂的活性指标。结果如表3

表3 各有机物在NZP-3型催化剂上的反应活性

反 应 物	浓 度 (g/M ³)	反应温度下限	转化率 (%)
二 甲 苯	3~5	170	99.6
苯	6~7	180	~100
苯 酚	4~5	200	~100
萘	2~4	220	99.9
苯 酐	0.8~1	190	~100
顺 酐	4~6	180	99.5
环 己 烷	8~9	190	~100
环 己 酮	9~10	190	99.9
丙 酮	10~15	270	98.4
环 己 稀	5~8	150	~100
甲基异丁酮	5~7	150	~100
乙 醇	4~6	210	~100
醋 酸	4~6	170	~100

从表3可见NZP-3型催化剂对各有机物质的反应活性都比较

高，所做的对象，大部分物质完全转化温度都在200℃以下。

2. 反应物浓度对下限温度的影响：

催化剂燃烧发生于催化剂的表面，反应物分子与催化剂表面相接触，吸附于催化剂表面的活性中心上，由于受到活性中心的作用，形成一种过渡状态的活化络合物，降低了反应物分子的活化能，因而使其容易起反应。反应物分子浓度大，即要求催化剂表面的活性中心数目多。活性中心数目除同催化剂内在因素（由制备过程提供外，还同反应温度有关，一般均随温度的提高而增加，所以一般来说，反应物浓度的增加，反应温度下限会相应的提高。对焚烧催化剂而言，不必考虑选择性，主要是活性问题，希望在较低温度下有较多，较活泼的活性中心。以二甲苯为反应物对NZP-3型催化剂考察结果如下：

表4 反应物浓度对下限反应温度的影响

反应物	浓度 (g/M ³)	反应温度 (℃)	转化率 %
二甲苯	3.5	165	99.6
	5.4	170	99.9
	6.4	190	99.9
	11.0	205	99.9
	12.2	220	99.9

从表4可见，浓度对下限反应温度确有影响，但在实际尾气中，可燃物的含量不会很高，多数情况是在2~6克/m³，在此范围。NZP-3型催化剂的活性很高，在200℃以下即能完全转化。

3. CO₂对催化剂活性的影响

考虑到苯酐生产尾气中有较多的CO₂，它对催化剂的活性能否

沸石: 1. 天然沸石之因地制宜. 2. 要之用单位的配合. 佳等和用单位的风防. I 者和民用关系密切. II 型者外无趣. 者内无无趣. 3. 基础工作之很大保证. 这些是没有什么益. 这些没有保证. 矿物类是没有什么保证. 进行全岩试验.

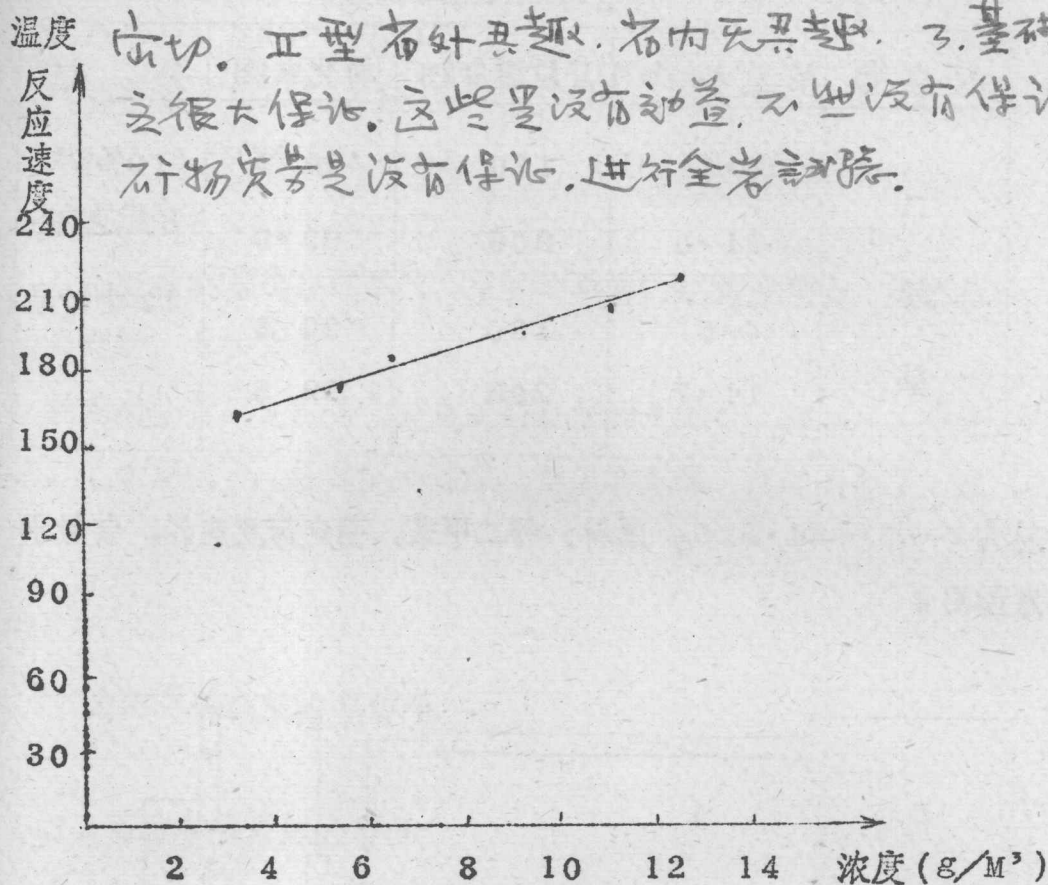


图3 二甲苯浓度对下限反应温度的影响

造成不利的影响。因此我们在正常的反应条件下，停止进料，改用 10% 体积的 CO_2 通过催化剂，保持 12 小时，然后再进料反应，结果如表⑥

从表中可见： CO_2 对此催化剂的活性无明显影响。

五、对苯酐尾气的处理效果：

在分别用不同的反应物对 NZP-3 型催化剂的活性考察以后，我们又将此催化剂直接接在苯酐尾气上进行试验，制造苯酐的催化

表5 CO_2 对催化剂活性的影响

反应物	浓度 (g/m^3)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	转化率 (%)	备 注
二甲苯	4.1	170	99.7	10% (V/V) CO_2 通过 12 小时后
	11.0	205	99.9	
	4.5	180	99.8	
	11.7	205	99.9	

剂为 $\text{V-P-Al}\cdot\text{SiO}_2$ 原料：邻二甲苯，固定床反应器，装置示意如图4

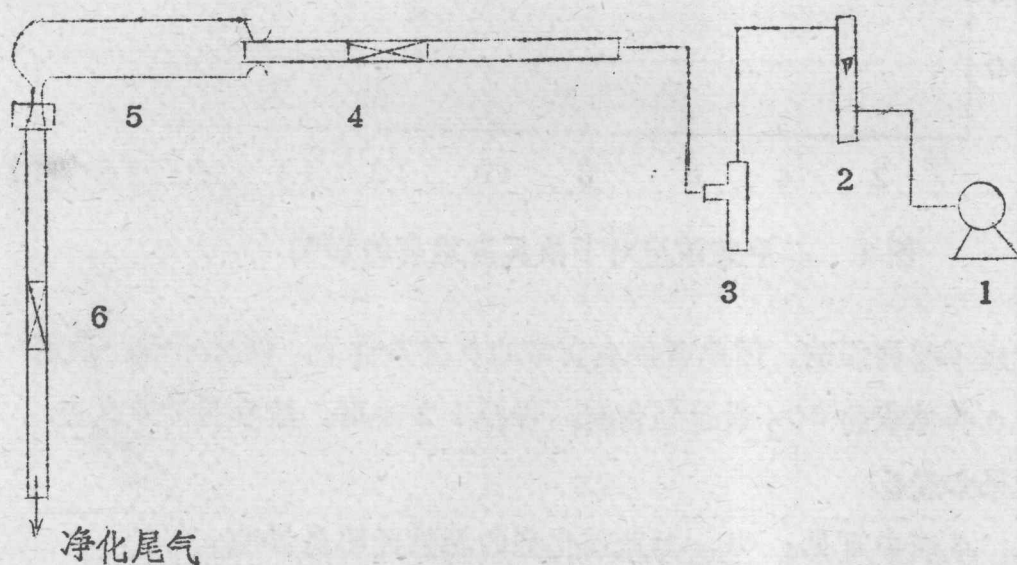


图4 苯酐尾气净化装置简图

1. 空压机 2. 流量计 3. 二甲苯进料器 4. 制苯酐反应器
5. 苯酐捕集器 6. 催化焚烧反应器

反应条件: V-P-Al·SiO₂ 催化剂 4.0ml

反应温度: 380~400℃

气体流量: 300ml/分

NZP-3 型催化剂 4.0ml (20~40 目)

反应温度: 220~230℃

从苯酐捕集器出来的尾气, 未经处理时, 刺激性很大, 经催化焚烧处理后, 臭味消除。

经色谱分析: 发现催化焚烧反应器前的气体中, 有2~4个色谱峰, (未定性), 经焚烧处理后, 则基本无峰。色谱图如下(图5)

图中:

1. 为催化焚烧前的色谱峰

2. 为催化焚烧后的色谱峰

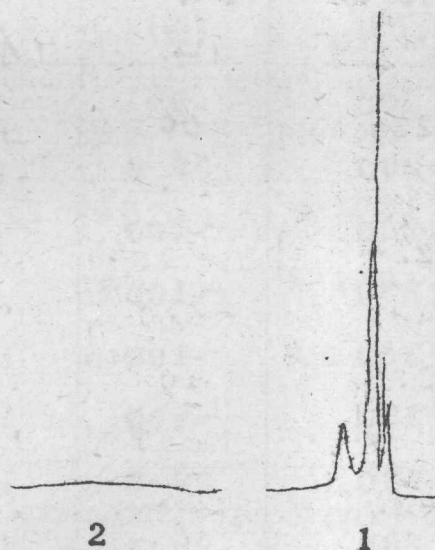


图5 苯酐尾气催化焚烧前后的色谱图

柱温: 180℃ 载气: N₂ 50ml/分, H₂ 40ml/分 空气 400~500ml, 担体: 102 硅烷化 (甲) 固定相: 5% 氟橡胶 + 10% 聚乙二醇 + 1% H₃PO₄, 担体: Chromosorb (乙) 固

定相10%E-52。1:1混合粒,前段为甲,后段为乙。

六、用苯酐尾气对催化剂长时间运转的考察

根据“苯酐开发技术座谈”上有关同志的建议,对催化剂寿命要作一定时间考察,由于实验室做寿命比较困难。当时商定做1000小时以上,看看催化剂活性的变化趋势。根据这一精神,我们以图3的装置发生苯酐尾气并通过NZP-3型催化剂进行焚烧处理,累计运转1256小时,其结果如表6。

表6 实验室发生苯酐尾气催化焚烧长时间运转结果

累计时间 (小时)	反应温度 (℃)	转化率 (%)	累计时间 (小时)	反应温度 (℃)	转化率 (%)
15	230	99	765	230	~100
34	230	99.8	840	250	99.9
359	230	~100	878	240	~100
422	230	~100	969	220	99.9
391	230	~100	1084	220	97
453	230	~100	1109	220	99.9
494	230	99.9	1244	240	99.4
520	230	99.4	1256	220	99.2
713	260	~100			

经历1256小时的考验,催化剂的活性没有下降的迹象。表明催化剂的活性是稳定的。

七、3~5m/m粒度的工业型催化剂性能考察

在实验室小试初评的基础上，为向实际应用过渡，提供工业型催化剂，进行了粒型放大，制备成3~5 m/m粒度的可供工业应用的催化剂，并针对苯酐废气的成份进行了下列性能的考察。

1.对邻二甲苯法苯酐尾气中主要有机污物的分别氧化活性考察
二甲苯法苯酐生产尾气中主要有机污物有顺酐、苯酐、苯甲酸、苯酐及未完全转化的二甲苯，为了探明3—5 m/m粒度的工业型催化剂对苯酐尾气的氧化能力，我们分别用相应的C、P级试剂进行考察，其结果如表7

表7 对苯酐尾气主要有机物的氧化活性

反应物	浓度 (g/m³)	空速 (hr ⁻¹)	反应温度 (°C)	转化率 (%)
二甲苯	6.2	10000	180	~100
顺酐	5.0	10000	180	~100
苯酐	1.7	10000	200	~100
苯甲酸	0.60	10000	200	99.6
苯酐	0.50	10000	190	~100

从表7结果看，3—5 m/m粒度的催化剂活性与细颗粒的结果一致。

2.空速对催化剂反应活性的影响

为了满足工业实际应用的需要，考察了空速与反应活性的关系，结果比较如表8

从表可见，空速从360hr⁻¹提到15000hr⁻¹在反应物浓

1. 活性高，又成本低。国内38.7-8万吨
恶劣条件抗性强 温度、酸性、沸石佳。可²年用
上海·杭州·有八九个厂，处理14M³-M³ 渣+时2百
4M³ 催化剂器节约1万元

表8 空速对顺酐，二甲苯反应温度的影响

反应物	浓度 (g/M ³)	空速 (hr ⁻¹)	反应温度 (℃)	转化率 (%)
二甲苯	6.2	360*	170	99.8
	6.0	10000	180	~100
	5.0	360	190	~100
顺酐	4.0	5000	180	~100
	5.0	10000	180	99.8
	3.9	15000	180	99.9

* 空速 360hr⁻¹，催化剂装量40ml，其余都是100ml。

度相似条件下，完全转化的温度下限没有明显变化。证明此催化剂可在10000~15000hr⁻¹空速下使用。空速是一个宏观物理量。它与反应气同催化剂的接触效果有关，只有在接触效果充分良好条件下比较空速的大小，结果才比较客观，因而在加大气体流量的同时亦相应增加了催化剂床的高度，以期保证接触效果。

3. 水蒸汽对反应活性的影响

苯酐生产尾气中含有较多的水蒸汽，为了更接近于实际条件，因此在原料气中携带一定量的水蒸汽，观察对反应活性的影响，其结果比较列表9

由表9可见水汽对催化剂的活性有一定影响。但在苯酐尾气中实际含水量的范围内，这种影响还不严重，催化剂仍表现出很高的活性，如顺酐含量为4.8g/M³，水汽31.8g/m³，10000hr⁻¹空速的条件下，进气温度210℃，顺酐的转化率接近100%，所以应当说

反应物	浓 度 (g/M ³)	水汽量 (g/M ³)	空 速 (hr ⁻¹)	转 化 率 (%)	反应温度 (℃)
二甲苯	6.2	/	10000	~100	180
	2.1	3.42	10000	~100	200
	4.8	2.70	10000	99.9	210
顺酐	5.0	/	10000	~100	180
	4.91	18.1	10000	99.9	200
	4.8	31.8	10000	~100	210
	3.7	48	10000	91	190

该催化剂的抗水性也是比较好的。

4. 对催化剂耐热性的考察

① 高温冲击对反应活性的影响

在催化焚烧过程中，催化剂表面温度是比较高的，有时由于失控或其他偶然情况有可能使催化剂表面温度上升得比正常反应温度高得多。为此，我们将催化剂置于高温中 800℃ 烧 3 小时后，与正常活化（500℃ 活化 3 小时）的催化剂的反应性能相比较，其结果列于表 10。

表 10 高温灼烧对催化剂活性的影响

催化剂热处理	反应物	浓 度 (g/M ³)	空 速 (hr ⁻¹)	转 化 率 (%)	反应温度 (℃)
500℃ 3 小时	二甲苯	3.5	10000	99.5	200
800℃ 3 小时	二甲苯	3.0	10000	~100	200

由表可见，催化剂经 800°C 灼烧 3 小时后的反应活性与正常活化条件的催化剂相比没有什么差别。

热稳定性主要取决于两个方面：①活性组分的分散程度。②担体的耐热性。NZP-3 型催化剂系由 Pt 为主要活性组分，Pt 的耐热性是公认的，根据日本人的研究报导〔 〕

Pt— Al_2O_3 催化剂当温度 $< 590^{\circ}\text{C}$ 时，使用期为 3—5 年，当 $680 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 时为 1 年，而在 $750 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下，短时间就失活。

③ NZP-3 型催化剂的担体为天然丝光沸石，天然热稳定性相当好。从热分析曲线看 900°C 以前后出现，骨格相变。天然沸石不仅结构稳定，并且具有离子交换特性，可与活性组分产生强相互作用，而高度分散，提高抗热能力。

另外从 NZP-2 型催化剂用于实际苯酐生产尾气载线中间试验。结果亦表明 2 型催化剂的热稳定性是很好的，3 型催化剂是 2 型的基础上研制的，耐热性亦应较好。

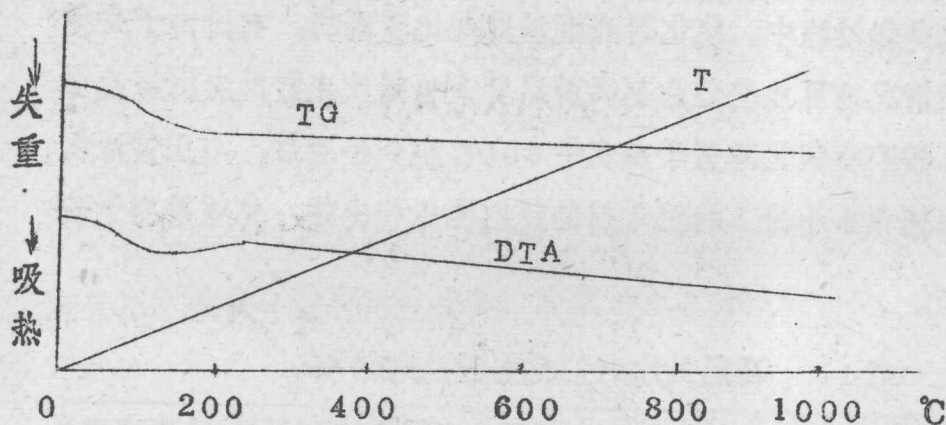


图 6 天然沸石热谱图

仪器：LCT-2 型高温热天平

条件：T $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ TG % DTA $\pm 25\mu\text{V}$ 试样重：21.6mg

5. 沸石批号及制备重复性的试验

我们用同一矿点的不同批号沸石，重复制备了很多批催化剂，这里仅选其中几批加以比较，如表11。

表11 不同批号的沸石及制备重点性试验结果

批 号	反应物	浓 度 (g/M ³)	空 速 (hr ⁻¹)	转化率 (%)	反应温度 (℃)
810615	二甲苯	6.4	360	99.8	170
810904	二甲苯	3.5 6.2	360	~100	180
811212	二甲苯	6.2	360	99.5	170
82-909-1	二甲苯	6.2	10000	~100	180
82-928	二甲苯	3.5	10000	99.4	180

由表可见，不同批号岱石口沸石制备所得的催化剂性能是相当稳定的，也表明了制备过程的控制条件，重复性是好的。该矿点的沸石储藏量在数百万吨以上，主要供给制备催化剂用，所以原料是丰富的。

6. 与国外所用催化剂的比较

近几年来国外很多苯酐生产公司、厂家都采用了催化焚烧工艺净化其苯酐生产尾气，取得良好效果，目前仍在发展。据我们所知的几家，其催化剂及使用条件效果比较如表12。

从表12的比较中可以看出，NZP-2型，NZP-3型催化剂的氧化活性颇高，尽管目前还没有在工业大装置上应用的数据，但工业应用前景是乐观的。

八、球形催化剂的初步试验