

炔醛法 BDO 工艺在 BYD 低压

加氢过程中产生羰基镍的原因及预防措施

彭 勇 (新疆美克化工股份有限公司, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: 关于 BDO 工艺对 BYD 低压加氢工艺的应用, 重点分析了羰基镍形成的原因。文章介绍 BDO 工艺和 BYD 低压加氢工艺的危險时, 采取了三方面的预防措施: 装置运行、装置停车、氢控制和氮替代, 以降低生产羰基镍的可能性并确保工艺安全

关键词: 炔醛法; BDO 工艺; BYD 低压加氢; 羰基镍; 无机化合物

1 BDO 的生产工艺概述

生产工艺分析。

1.1 乙炔醛法

乙炔醛法可分为经典的乙炔醛法和改进的乙炔醛法。经典炔醛法。在高压环境下, 保持反应温度在 250–350℃ 之间, 乙炔和甲醛在催化剂的作用下可以加氢合成。该工艺有一定的优缺点, 其优点是技术成熟, 操作简单; 缺点在于反应设备和条件苛刻。

1.2 改进的炔醛法

用改性后的催化剂作用于乙炔和甲醛, 在 79–90℃ 低压下生成丁炔二醇, 然后加氢生成最终的 BDO。该工艺的特点主要体现在低压环境、较低的反应条件要求、改进后的催化剂效果更好、进料组成更灵活以及基于经典工艺的成熟技术。

1.3 丁二烯 / 乙酸工艺

用这种方法生产 BDO 大致可分为三步: 第一步, 在活性炭的催化下, 丁二烯、氧气和乙酸反应生成 1,4-二乙撑氧基-2-丁烯; 其次, 除去乙酸后, 将反应溶液氢化生成 1,4-乙二氧基丁烷; 第三, 通过阳离子交换树脂水解得到最终的 BDO。该方法具有原料资源丰富、生产过程安全系数高、产品配比可通过改变水解条件进行调整的特点。

1.4 环氧丙烷法

反应过程如下: 环氧丙烷在催化剂作用下异构化为烯丙醇, 在催化剂作用下进行加氢甲酰化, 最后在催化剂作用下再次加氢完成 BDO 的制备。这种生产方式的特点是工艺投资少, 副产物利用率高, 催化剂可循环使用, 延长使用寿命。

2 炔醛法 BDO 工艺与羰基镍介绍

2.1 概述

羰基镍的化学配方是 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 具有高度的挥发性和毒性, 可在低浓度环境中造成严重疾病或人类死亡。在室温下, 这种物质是淡黄色的湿挥发性液体。蒸汽和空气混合物的燃烧限制低于 2%, 因此容易受到环境污染、火灾和爆炸的影响。一般来说, 在大气中很难找到 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 其形成必须是镍和一氧化碳在某些温度和压力

下反应的结果。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 很少在正常条件下生产, 因为反应的所有因素和条件很少在氢设施正常运行或停车时得到满足。但是, 当加氢装置中的催化剂是镍基催化剂, 系统中存在一氧化碳时, 当催化剂停止和卸载时, 金属镍会沉积在催化剂上, 当催化剂暴露在大气中时, 很容易产生剧毒的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生产取决于元素镍的存在。因此, 大多数可能产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的装置都是氢装置。主要原因是, 氢装置使用的大多数催化剂含有镍成分, 有些装置在正常运行过程中具有金属脱氯功能, 因此会将大量金属镍沉积在催化剂上, 从而为产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 提供了先决条件。为了防止 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生产, 必须严格遵守工厂启动和关闭的程序和程序, 以便开展相关工作。

2.2 羰基镍简介

羰基镍是一种无机化合物, 1989 年由 Mond 和 wrangel 首次提出。同时发现羰基合成的反应方程式和热分解反应原理, 即 $\text{Ni}+4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4+\text{Q}$; $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni}+4\text{CO}-\text{Q}$ 。如果温度在 38℃–93℃ 之间, CO 会直接与活性镍接触, 然后 4 个 CO 分子和 1 个 Ni 原子结合形成气态化合物, 即 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 这是一个可逆反应。如果温度在 150℃–316℃ 之间, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子可以直接分解成金属镍和 CO, 其中 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 吸附在催化剂表面, 成为一种薄膜, 起到了失去催化剂表面活性, 引起一些其他副反应的作用。催化剂表面沉积后, 催化剂表面会被覆盖, 同时孔隙和通道会被堵塞, 催化剂的活性中心会被破坏, 从而降低催化剂的活性, 引起一些副反应, 直接影响催化剂的应用效果和使用寿命。

2.3 炔醛法 BDO 工艺简介

用于生产乙炔 (1,4-丁醇) 的原料主要是乙炔、甲醇和氢。甲醇是通过甲醇装置生产的, 氢气是通过高压吸附制氢系统甲醇装置中的废气获得的, 乙炔是通过天然气、电石获得的。通过应用 BDO 工艺, 可在特定氢生成后生成 BDO。在此过程中, 利用高压、低压添加氢反应不断提高转化率, 充分发挥 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 催化剂的作用。然后进行低压加氢操作, 低压氢处理后, 材料在 10~2MPa 和 115~140℃ 高压氢催化剂作用下进行二次加氢反应, 得到 BDO 水溶液, 制备 BDO 产物实际操作包

括低压氢处理。雷尼镍被认为是氢催化剂，在生产过程中低压废气中存在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。可以证明，催化剂在使用过程中可以产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。还可以看出，镍在高压氢反应器顶部沉淀，导致低压镍催化剂中镍的流失。

3 形成羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 并在高压加氢析出镍金属的原因分析

3.1 氢气中 CO 含量波动

如果压力吸附制氢装置运行异常，大量一氧化碳可能会与氢气一起进入低压氢反应系统，从而导致大量 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的产生。如果产生的氢的 CO 含量超过标准，镍的单位表面 CO 吸附密度就会大大增加。此外，二氧化碳气体压力的增加加速了一氧化碳在颗粒中的传播，并促进了 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的形成。PSA 引导开始时会出现 CO 超标现象，这很容易导致 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的形成。因此，在压力吸附的初始阶段注意氢的一氧化碳含量尤为重要。

3.2 压力

CO 气体的压力对 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的形成有重要影响，CO 和镍的形成过程是体积减小反应。因此，二氧化碳气体差压增大加速了碳酸盐反应，其原因是 CO 气体浓度随着 CO 气体分离压力增大而增加，从而逐渐提高了 CO 每单位镍的表面吸附密度。此外，随着 CO 分担压力的增大，CO 气体在颗粒中的传播速度也在增加，从而有利于形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，从而有助于在一定压力下形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

3.3 反应温度的波动

反应器的温度在生产过程中，特别是在停工期间变暖或变冷。在相同的系统压力和 CO 浓度下，系统温度越低，形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 就越容易，温度升高不利于反应，因为碳酸盐反应是一种热反应。但是，从反应动力学的角度来看，随着反应温度的升高，更多的 CO 分子成为能够从物理和化学上吸附到镍表面的活性分子，从而成为 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。此外，随着温度的升高， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子的粘附性降低，有利于 CO 分子的吸附，随着温度的升高加快吸附速度。对上述原因的分析表明，在通过甲醛法生产 BDO 低压氢时，由于镍、一氧化碳、温度、压力等因素的存在，可能会产生一定数量的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，影响催化剂的寿命和反应效率，因此在生产过程中必须严格控制。

3.4 金属镍

催化剂中的活性组分镍多以氧化镍的形式存在，部分为预还原催化剂（即内部还原金属镍，表面有一层氧化镍作为保护层）。羰基镍的形成是金属镍和一氧化碳之间的反应，因此催化剂只有在装置中活性组分还原为金属镍后才能形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。催化剂还原越彻底，催化剂表面的镍活性中心越多，在一定温度和压力条件下形成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的几率越大。

4 预防炔醛法 BDO 工艺在 BYD 低压加氢过程中产生羰基镍的措施

4.1 装置开车的预防措施

在组织启动时，特别是在反应加热过程中，必须准

确控制该系统的 CO 含量。如果系统中存在一氧化碳，当催化剂的金属镍和一氧化碳温度升高时就会产生镍（一氧化碳）。因此，在加热前，工人必须彻底检查循环系统，更换后确认循环系统中没有一氧化碳，以避免镍（一氧化碳）的生产。

4.2 装置停车环节的预防措施

当催化剂准备从反应器卸下时，可产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。因为如果空气进入反应器，温度就会很高，催化剂的碳就会开始燃烧，一氧化碳就会发生存在于系统中，催化剂本身也含有镍，镍化合物可能会沉积在催化剂上，因此 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 可以产生。为避免发生这种情况，当装置关闭时，应对反应器进行彻底的氢净化，用循环氢冷却 50-60℃，用氮气进行减压和净化，并利用氮气流量使系统保持微正压。在废催化剂完全脱除之前，催化剂是在没有进入反应器的空气的情况下脱除的。如果系统中循环氢中的一氧化碳浓度很高，当反应器温度低于 205℃ 时， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 可能具有剧毒性。因此，反应器不应在氢循环过程中冷却到 205℃。如果反应器必须冷却在 205℃ 以下，则只有氢中没有一氧化碳时才能实现。如果用于冷却反应器或清除 205℃ 以下气体的气体中可能出现一氧化碳，则假定反应器打开后 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 在催化剂周围的大气中具有剧毒性。在打开反应器核查或卸载催化剂之前，必须测试 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的存在。除非符合安全标准，否则不允许打开反应器或卸载催化剂。停车时，用氮气保护卸载催化剂。当氮中氧气含量高，反应器床层温度高时，催化剂上的碳积累可产生一氧化碳，从而为产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 提供条件。在这种情况下，卸下反应器的工人必须戴上新鲜空气呼吸器。此外，必须注意到， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 不能被皮肤吸收，因此也需要提供合理的皮肤保护。

4.3 氢气控制与氮气置换的预防措施

氢的一氧化碳含量不得大于 10×10^{-6} 。如果条件允许，建议使用纯氢，特别是在管路开始时。如果氢的一氧化碳含量超过 30×10^{-6} ，应立即更换反应器中的氢，以避免在系统运行期间产生 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。因此，压力吸附装置传递的纯氢不符合规范，不能进入低压氢系统。此外，低压氢泄漏量必须适当增加。在相对于低压氢过程中发生的一些稀有气体，包括 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，必须迅速清除反应器，以避免催化剂表面吸附 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的现象，从而减少反应器。

5 结束语

总之，少量 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 不可避免地在 BDO 生产过程中生产。只要严格控制导致 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 产生的技术指标和因素，就能保证催化剂的活性和反应效率，而且可以定期添加新鲜催化剂。少量 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生产不影响正常生产。

参考文献：

- [1] 石永胜, 陈大方. 加氢装置中羰基镍的生成及预防 [J]. 内蒙古石油化工, 2011(32):47-49.
- [2] 滕荣厚, 刘贵先, 刘思林, 等. 诸因素对铜-镍合金羰基化的影响 [J]. 钢铁研究总院学报, 1983,3(1):37-42.