

精细化工中催化加氢技术的应用及未来发展趋势

刘杰科 (山东盛华科技创业园有限公司, 山东 莱阳 265200)

摘要: 催化加氢技术凭借其污染小、生产环境好、可实现连续性操作等优点, 被广泛应用与精细化工生产中, 但是由于催化加氢技术对氢源要求高, 再加上使用的催化剂复杂且价格比较昂贵, 所以催化加氢技术在中还需进一步优化及完善。基于此, 文章以精细化工为背景, 从催化加氢技术入手, 概述了催化加氢技术的内涵及影响因素, 又分析了催化加氢技术在精细化工中的实际应用情况及未来发展趋势, 以期优化催化加氢技术应用助力。

关键词: 精细化工; 催化加氢技术; 影响因素; 发展趋势

0 引言

随着国内工业的快速发展, 精细化工行业也取得了长足发展, 相关生产技术水平也随之不断提高, 逐渐赶上世界发达水平。精细化工生产过程中通常会产生大量的不饱和化合物、含氧化合物及含氮化合物等, 对于这些化合物通常都是应用硫化碱、水合肼、铁粉等来进行还原并制备后续产品, 但是上述还原方法不仅生产流程比较长、操作环境差, 而且最终得到的产品质量也不高。而催化加氢技术则可以有效避免上述缺点, 通过一个步骤便能获得高质量的产品, 且废物少, 环保效益好。因此, 针对催化加氢技术加深研究对推动精细化工实现绿色可持续发展有着非常重要的现实意义。

1 催化加氢技术概述

催化加氢技术的原理是通过吸附在催化剂上的氢分子生成活泼的氢原子与被催化剂削弱了键的烯、炔加成, 最终生成所需的产物及水。目前, 国内催化加氢技术应用中常用的催化剂有镍系催化剂、铂系催化剂、活性炭/载体物质、钨系催化剂, 不同的催化剂有着不同的特点, 具体如下:

1.1 镍系催化剂

对于镍系催化剂而言, 其可细分为二氧化硅催化剂及硅藻土催化剂两种, 实际应用中通常是利用沉淀的方式来对硝酸镍进行沉淀处理, 并放于相应的载体上。同时, 镍系催化剂在应用中还需严格控制温度在 $400^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, 以便有效规避自烧等现象。对于骨架镍而言, 其属于是一种经强碱腐蚀处理后而得到的物质, 为多孔海绵状, 在制备过程中通常会掺加钛元素等可有效改善合金的性能。另外, 酸碱度、腐蚀度是影响镍系催化剂应用效果的重要因素。总体来说, 镍系催化剂有着良好的经济性, 在精细化工中不仅操作

简便, 而且应用也比较广泛, 因此, 是国内催化加氢技术中经常会用到的催化剂材料。

1.2 铂系催化剂

铂系催化剂在精细化工中应用通常是先在水中加入氯铂酸, 再掺加过量硝酸钠到水中, 并按 35°C 对混合液做烘干处理, 使混合液在快速熔融发生分解反应并生成褐色沉淀物及二氧化氮气体。完成化学反应之后, 把温度提高到 500°C 进行再次分解, 最终获得二氧化铂加氢催化剂。

1.3 活性炭/载体物质

对于活性炭/载体物质而言, 其催化能力要比其他类型的催化剂强许多, 但因为活性炭/载体物质应用对活性炭性能有着很高的要求, 再加上活性炭无法和其他机械类杂质、盐类及其他胶质等进行混合, 所以活性炭/载体催化剂制备过程中一般会使用果核类材料。

1.4 钨系催化剂

在精细化工生产中, 钨系催化剂的制备过程要比其他催化剂简便很多。具体来说, 首先是在盐酸溶液中加入氯化钨, 使其完全溶解, 在掺入适量的活性炭, 充分吸附氯化钨元素, 然后再对活性炭做干燥处理, 并还原其氢气, 整个还原过程中要严格控制好温度, 最终获得优质的钨系催化剂。另外, 这种制备催化剂的方式也能够有效控制活性物质组成的迁移频率。

2 影响催化加氢技术应用效果的因素分析

2.1 氢气分析

催化加氢技术应用过程中, 氢气是影响其应用效果最为直接的因素。目前, 随着国内工业化的快速发展, 生产氢气的工艺及方法也越来越成熟, 比如, 可以通过电解食盐水或电解水等方式来生产出氢气, 因此, 氢气制造源头的成本及质量会直接影响催化加氢

产品的最终成本及质量。目前,国内氢气主要生产方式为煤制氢和氯碱装置制氢,其中煤制氢主要是利用煤炭资源来制造氢气,因为我国煤炭资源比较丰富,再加上有技术成熟的工业炉支持煤制氢,所以煤制氢具有成本低、制氢气稳定、效率良好等特点,但生产过程中会产生硫化物、二氧化碳等有害物质。而氯碱装置制氢主要是通过电解食盐水来制造氢气,不仅氢气纯度高、质量稳定,而且也不会产生硫化物等有害物质,可确保生产人员的身体健康,整体效益比较好。不管那种制氢方式,都要严格控制氢气生产各环节质量,从源头上确保氢气质量,为催化加氢技术的优化应用提供保障。

2.2 催化加氢反应条件

催化加氢技术应用中,反应条件适宜与否也是影响催化加氢效果的关键因素。催化加氢反应中主要涉及介质、压力、反应速度等变量,比如,水溶性硝基物通常会用作水——醇或者水的主要溶剂,且实际操作中为优化反应条件,经常会添加适量的DMF、DMSO等溶剂。而对于催化加氢技术应用而言,其通常需要在高压环境下进行反应,这无形中提高了对设备性能的要求。为此,在应用催化加氢技术过程中,相关技术人员要设备、压力、介质、反应环境等方面入手加强控制,为催化加氢反应构建一个良好的反应条件,提高催化加氢反应产物收率及产物质量。

3 催化加氢技术在精细化工中的应用

随着催化加氢技术的不断发展,其中精细化工生产中的应用领域也越来越广泛,主要集中在对氨基酚、2,2-二氯氢化偶氮苯、邻氯苯胺、邻苯二胺、环丁烯砜、3-氯-4-甲苯胺等制备工作中,并且均有着良好的应用效果。

3.1 催化加氢技术在制备对氨基酚的应用

采取催化加氢技术制备对氨基酚的过程中,精细化工企业通常会往含有硝基苯的稀硫酸溶液中添加氢气,以此来还原并制备出苯基胍胺,并通过重排反应最终获得对氨基酚。制备对氨基酚过程中所用的催化剂主要为5%Pt/C,贵金属与硝基物的重量比以0.0005~0.005:1为宜,且助催化剂通常会选用三甲基十二烷氯化铵。同时,制备对氨基酚的过程中,反应温度需严控在80℃,压力值需严控在11MPa~12MPa范围内,介质选用10%稀硫酸,并利用过氧化氢进行处理,这样做相比传统制备方法不仅操作简便、耗时短、三废产量少,而且也可提高5%的产物收率,最重要的是最终

产品的质量会得到有效提高。

3.2 催化加氢技术在制备2,2-二氯氢化偶氮苯中的应用

采取催化加氢技术制备2,2-二氯氢化偶氮苯过程中,常用的催化剂是0.8%Pd/C,溶剂主要为甲苯,实际制备中还会添加表面活性剂和助催化剂,并等邻硝基氯化苯达到0.6MPa、温度达到55℃~75℃之后,再添加氢3h。另外,还有一种在碱性条件下,利用邻硝基氯化苯液+氢来制备2,2-二氯氢化偶氮苯的方法。这种方法是通过固液气三相发生反应而获得2,2-二氯氢化偶氮苯,实际生产过程中所用的催化剂为0.5%~1%Pd/C及Pt/C,贵金属与硝基物的质量比以0.0002~0.001:1为宜,同时,会加入茶酮衍生物作为助催化剂,溶剂选用甲苯、二甲苯溶液,温度维持在40℃~100℃,氢气压力维持在172.4kPa~275.8kPa,最终产品的收率可达80%~90%,且副产物中也只有少量的邻氯苯胺及苯胺。

3.3 催化加氢技术在制备邻氯苯胺中的应用

邻氯苯胺制备过程中应用催化加氢技术,通常是在邻硝基苯内加入氢气、催化剂0.8%Pt/C、助催化剂亚磷酸钠,贵金属与硝基物的质量比按0.0001~0.0005:1执行,并按照60℃~80℃的温度、0.6MPa~2MPa的氢气压力进行制备,最终获得浓度为99.7%的邻氯苯胺产品,且产品收率可达90%以上。这种制备方法相比传统工艺最终的三废产量低许多,同时,制备过程中加入亚磷酸钠主要是起抑制脱氯的作用,进而防止邻硝基氯苯加氢时发生脱氯问题。另外,采用催化加氢技术制备邻氯苯胺过程中,也要合理选用及调整制备机械,防止反应过程中发生不良问题,优化最终产品质量及制备效率。

3.4 催化加氢技术在制备邻苯二胺的应用

采取催化加氢技术制备邻苯二胺,即在甲醇或乙醇溶剂中加入邻硝基苯胺、催化剂Raney Ni(用量为邻硝基苯胺质量的2%),并控制温度70℃~80℃,氢气压力1.5MPa,使混合物充分反应,从而获得纯度99.5%的邻苯二胺产品,整体收率可达到82%。制备邻苯二胺过程中所用的催化剂可以进行循环使用,且不会影响反应效果,有利于降低催化剂使用量。

3.5 催化加氢技术在制备环丁砜的应用

采用催化加氢技术制备环丁砜过程中,是先利用SO₂和1,3-丁二烯制备出环丁烯砜,在通过催化加氢最终获得环丁砜。具体制备过程中,反应温度需严格

控制在 40℃~70℃, 压力需控制在 2.3MPa~2.4MPa, 并使用活性超过 220mL/cat 的催化剂, 用量以 5% 为宜。同时, 实际操作中, 氢气应从底部进料, 喷嘴向上并缩径, 反应时间不能少于 2.5h。

3.6 催化加氢技术在制备 3-氯-4-甲苯胺中的应用

采用催化加氢技术制备 3-氯-4-甲苯胺, 主要是以 3-氯-4-甲基硝基苯为原料, 再通过往低压液中加氢催化后, 制备得到 3-氯-4-甲苯胺。实际制备过程中, 易发生脱卤氢解反应或产生氧化偶氮物及偶氮物等难以转化的化合物。因此, 为确保制备效率及质量, 应根据硝基物质量的 3% 添加 Raney 作为催化剂, 按硝基物质量的 1% 添加助催化剂, 反应温度维持在 80℃~90℃, 每克硝基物用 1.3mL~6mL 的甲醇溶剂进行稀释, 并控制氢压到 1MPa, 这样可以确保 3-氯-4-甲基硝基苯得到充分反应及转化, 转化率可达 98%。

4 催化加氢技术的未来发展趋势

目前催化加氢技术在精细化工生产中应用, 虽然取得了不错的成果, 但是依然存在一些不足, 比如, 对氢源要求高、催化剂复杂且昂贵等。鉴于此, 未来需加大催化加氢技术深度应用的研究力度, 比如, 研发和发展加氢处理技术、芳烃深度加氢及加氢裂化技术等, 其中, 对于加氢技术处理而言, 未来精细化工行业可重点研究直馏馏分油及重原料油深度加氢处理催化剂的全新金属组分配方, 然后根据不同产品需求来制备相应的催化剂载体。同时, 根据国内精细化工行业发展需求, 加氢处理技术未来的研究发展中还需加大对废催化剂金属回收、重原料油加氢技术及多床层加氢反应技术等技术的研究力度, 以便促使催化加氢技术能够有效满足脱硫及脱金属等方面的需求, 进而可以更好地适应各类材料生产的需要, 并使催化剂使用寿命得以有效延长, 减少催化剂生产过程中金属组分的应用成本。对于芳烃深度加氢技术而言, 未来相关技术人员应重点加强对新金属组分配方的研究及开发, 比如, 加大非贵金属、新催化加氢工艺以及新催化剂载体等的研究力度, 使得芳烃在低压力操作环境条件下也能保持良好的活性及饱和性, 进而进一步有效降低催化剂的使用成本。对于加氢裂化技术而言, 为例需重视和加大全新双功能金属-酸性组分配方的相关研究, 这样不仅能够有效提高中馏分油的收率, 而且也能提高柴油产品的十六烷值。另外, 能够在增强抗结焦失活能力的基础上, 降低催化加氢技术应用

过程中氢气的消耗量及操作压力要求。

5 结语

综上所述, 对于精细化工生产而言, 催化加氢技术的应用及发展有着重要的意义, 不能可以有效提高精细化工产品加工生产的效率及质量, 而且也可以提高精细化工生产的环保效益。但是, 催化加氢技术的应用还处于浅层, 需加深对催化加氢技术的研究, 积极开发新的金属配方及催化剂, 降低催化加氢技术应用的要求及成本。同时, 催化加氢技术的优化应用离不开高素质专业人才的支持, 所以精细化工企业也要加大专业人才队伍的培养及建设, 并在实际操作中根据相关规程及要求严格落实催化加氢技术要点, 确保最终产品的质量。另外, 精细化工企业也需根据未来市场发展趋势, 积极加大新加氢技术研究力度, 不断提高精细化工生产技术水平, 增强我国精细化工整体实力, 进而为我国实现科技强国、工业强国目标注入强大动力。

参考文献:

- [1] 王文波. 浅析石油催化加氢技术的工艺安全策略 [J]. 石化技术, 2021, 28(10): 199-200.
- [2] 王志强, 李成禄, 巴文远. 催化加氢技术影响因素分析及其在精细化工中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2019, 45(10): 119+151.
- [3] 王佳伟. 催化加氢技术在精细化工中的应用 [J]. 生物化工, 2016, 2(02): 44-45+53.
- [4] 李农, 赵新全, 李海峰, 等. 催化加氢技术在精细化工中的应用 [J]. 中国科技投资, 2021(22): 149+154.
- [5] 魏雅娜. 精细化工中催化加氢技术的运用 [J]. 化工设计通讯, 2022, 48(06): 81-83+151.
- [6] 吴琳, 李江华, 马元腾, 等. 精细化工中催化加氢技术的运用 [J]. 石油石化物资采购, 2021(14): 78-79.
- [7] 王纪康, 王桂林, 严巍. 催化加氢技术在精细化工领域的应用 [J]. 化工生产与技术, 2017(3): 3.
- [8] 汪澜. 催化加氢技术在精细化工中的应用 [J]. 池州学院学报, 2018, 19(03): 54-55.
- [9] 彭陟嵩. 催化加氢技术在精细化工中的应用分析 [J]. 中国化工贸易, 2017(19).
- [10] 田洪伟. 催化加氢技术在精细化工中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2018(22).
- [11] 潘二军, 庞顺星. 催化加氢技术在精细化工领域的应用探讨 [J]. 工程技术(全文版): 2019(22): 232-232.