

一种硝基化合物的加氢反应方法和加氢反应装置

技术领域

本发明涉及一种硝基化合物的加氢反应方法，特别是硝基苯加
5 氢制苯胺的方法。本发明还涉及一种硝基化合物的加氢反应装置。

背景技术

苯胺是一种重要的基本有机化工原料和精细化工中间体，由苯
胺生产的下游产品多达 300 余种，广泛应用于染料、医药、农药、
10 炸药、香料、橡胶、合成材料等行业。近年来，随着我国和世界范
围内聚氨酯工业的迅速崛起，作为其主要原料 MDI（4，4-二苯甲
烷二异氰酸酯）不可替代的基础原料之一的苯胺，得到了超乎寻常
的快速发展。

目前工业化生产苯胺的方法有三种，硝基苯催化加氢法、苯酚
15 氨化法及铁粉还原法。其中铁粉还原法由于生成的苯胺质量较差，
逐渐被淘汰。苯酚氨化法则强烈依赖于苯酚的来源。现在的硝基苯
催化加氢法为大多数厂家所采用。而硝基苯催化加氢法又分为气相
催化加氢工艺与液相催化加氢工艺。硝基苯液相催化加氢工艺主要
是采用贵金属催化剂在无水条件下进行，该工艺有点是反应温度
20 低、催化剂负荷高、寿命长且设备生产能力大，缺点是所需压力高、
反应物与催化剂及溶剂必须进行分离，设备操作成本高，催化剂价
格昂贵，且催化剂活性过高导致副产物较多。流化床气相催化加氢
法是原料硝基苯加热汽化与氢气混合后，进入装有铜-硅胶催化剂
的流化床反应器中进行加氢还原反应，该法较好地改善了传热状
25 况，控制了反应温度，避免了局部过热，减少了副反应的生成，延
长了催化剂的使用寿命，不足之处是操作较复杂，催化剂磨损大，
操作和维修费用较高。

硝基苯气相加氢法制苯胺在国内已有几十年的生产历史，国内
不少苯胺生产厂家都采用的是流化床气相催化加氢工艺。

30 中国专利申请公开 CN1528737A 公开了一种装置，主要包括流

化床反应器，设置在反应器底部的反应原料气体入口，设置在该入口上部的第一气体分布器，设置在反应器轴向高度中部的将反应器分为两个催化剂密相区的第二气体分布器，设置在反应器内两个催化剂密相区中的换热器；设置在所述反应器外部或内部的分别与上下两个催化剂密相区相连的催化剂溢流装置，以及气固分离装置。

中国专利申请公开 CN1634860A 公开了一种苯胺合成流化床中的气体分布器及苯胺合成方法，其中该气体分布器由输送气体的主管、分管及与相连的分配气体的环形管道，以及设置在环形管道上的向下喷射气体的喷嘴和向上喷射气体的喷嘴构成。

10

发明内容

本发明的发明人发现，现有技术的制备苯胺的流化床反应器中，反应气体原料由底部的分布器进入流化床中，与催化剂接触后发生反应产生产品气苯胺，催化剂容易积碳失活，因此每隔一段时间需要停车进行再生与活化，难以长周期运行。因此，能够及时、在线地完成苯胺催化剂的再生、活化是解决苯胺反应器长周期运行的关键。

本发明的发明人还发现，由于该反应、再生与活化过程中需要分别通入硝基苯与氢气、氧化及氢气这三种不同的组分，其中氧气与易燃、易爆气体接触极易发生爆炸风险，因此在这三个阶段结束后需要对前序阶段进行脱气处理，有效脱除反应器出来的催化剂颗粒中夹带的原料与产品气，进入再生单元，再生后，将从再生反应器中流出的催化剂颗粒中夹带的空气（氧气），进入活化单元。

本发明的发明人还发现，现有的苯胺流化床反应器内部普遍都设置了内构件，用于调整内部的气固流动，但是由于苯胺催化剂的强度较低，非常容易破碎，粒径会随着运行时间逐渐变小，细粉很容易泡入稀相区后增加了旋风分离器的负荷，从而使得催化剂跑损较为严重，随之带来的影响就是反应无法长周期运行，需要停车补剂等各种问题。

本发明的发明人认为，苯胺流化床反应器内细粉的存在是不可

避免的,一方面是根据跑损的量及时补充新鲜催化剂以维持反应的需求,另外一方面由于细粉的跑损对床层流化质量的影响较大,同时需要在恰当的时机补充细粉催化剂维持反应区内的高效流化质量,以维持原有的传递效率。另外,苯胺流化床反应器内催化剂的部分失活是不可避免的,能够及时、在线地完成苯胺催化剂的再生、活化是解决苯胺反应器长周期运行的关键。

本发明基于这些发现而完成。

具体而言,本发明涉及以下方面的内容:

1. 一种硝基化合物的加氢反应方法,包括加氢步骤、再生步骤、任选的活化步骤以及循环步骤,其特征在于,在所述加氢步骤中,使作为反应原料的硝基化合物(特别是硝基苯)与氢气和加氢催化剂在反应器(称为加氢反应器,优选流化床反应器)中接触而获得反应产物(比如氨基化合物,特别是苯胺)和待生催化剂,在所述再生步骤中,将所述待生催化剂在反应器(称为再生反应器,15 优选流化床反应器)中进行再生而获得再生催化剂,在所述任选的活化步骤中,将所述再生催化剂在反应器(称为活化反应器,优选流化床反应器)中进行活化而获得活化催化剂,在所述循环步骤中,将所述再生催化剂和/或所述活化催化剂循环(优选通过提升管进行所述循环)至所述加氢步骤,其中在所述加氢步骤与所述再生步骤之间存在至少一个将所述待生催化剂进行脱气的步骤(称为加氢20 脱气步骤),以及(1)在存在所述活化步骤的情况下,在所述再生步骤与所述活化步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第一再生脱气步骤),任选在所述活化步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述活化催化剂进行脱气的步骤(称为活化脱气步骤),并且任选在所述再生步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第二再生脱25 气步骤),或者(2)在不存在所述活化步骤的情况下,在所述再生步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第三再生脱气步骤)。

2. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法, 其中设所述待生催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A1, 所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B1, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A2, 所述再生催化剂从所述第一再生脱气步骤向所述活化步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B2, 所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A3, 所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B3, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A4, 所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B4, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第三再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A5, 所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B5, 所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A6, 则 A1 至 A6 和 B1 至 B5 中的至少一个(优选全部)为 5-100kg/h (优选 10-30kg/h)。

3. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法, 其中设所述待生催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 C1, 所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 D1, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 C2, 所述再生催化剂从所述第一再生脱气步骤向所述活化步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 D2, 所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 C3, 所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 D3, 所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 C4, 所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率(单位是%)为 D4, 则 C1 至 C4 和 D1 至 D4 中的至少一个(优选全部)为 5-100% (优选 10-30%)。

分率（单位是%）为 C3，所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D3，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C4，所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D4，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第三再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C5，所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D5，所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C6，则 C1 至 C6 和 D1 至 D5 中的至少一个（优选全部）为 0.1-15%（优选 0.5-5%）。

4. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中所述加氢步骤的反应条件包括：表观气速为 0.2-0.8m/s（优选 0.3-0.6m/s），氢气与所述反应原料（比如硝基苯）的摩尔比为 6-21，反应温度为 220-280°C，反应压力为 0.05-1MPa（表压），和/或，所述再生步骤的反应条件包括：在含氧气体（比如空气或氧气）存在下，表观气速为 0.1-0.6m/s（优选 0.2-0.4m/s），反应温度为 350-450°C，反应压力为 0.05-1MPa（表压），和/或，所述活化步骤的反应条件包括：在氢气存在下，表观气速为 0.1-0.6m/s，反应温度为 200-250°C，反应压力为 0.05-1MPa（表压）。

5. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中所述加氢反应器的无因次颗粒直径范围为 1-60，和/或，所述再生反应器的无因次颗粒直径范围为 1-40，和/或，所述活化反应器的无因次颗粒直径范围为 1-30，其中所述无因次颗粒直径通过以下公式确定：

$$\text{无因次颗粒直径} = \text{颗粒平均直径} \times \sqrt[3]{\frac{\text{气体密度} \times \text{气固密度差} \times g}{\text{气体动力粘度}^2}}$$

其中，颗粒平均直径为反应器内固体颗粒的体积平均粒径（单位是 m），气体密度为反应器内气体的密度（单位是 kg/m³），气固

密度差为反应器内固体颗粒的密度（单位是 kg/m^3 ）减去气体密度（单位是 kg/m^3 ）之差，气体动力粘度为反应器内气体的动力粘度（单位是 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）， g 是重力加速度绝对值（ 9.8m/s^2 ）。

6. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，还包括向所述
5 加氢步骤、所述再生步骤、所述任选的活化步骤以及所述循环步骤中的至少一个输送补充加氢催化剂的步骤，优选包括向所述活化步骤输送补充加氢催化剂的步骤（称为催化剂补充步骤）。

7. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中在所述催化剂补充步骤中，所述补充加氢催化剂输送时的平均质量流率（单位是 kg/h ）与
10 所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量（单位是 kg ）的比值为 $0\text{-}10\text{h}^{-1}$ （优选 $0.00002\text{-}0.001\text{h}^{-1}$ ）。

8. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中所述加氢反应器是流化床反应器，所述流化床反应器包括密相反应区（4），在所述密相反应区（4）的边壁设置至少一个动态压力测量点（优选响应频率不低于 100Hz ）用于测量所述密相反应区（4）内的瞬
15 时压力波动，当所述瞬时压力波动的标准偏差大于 600Pa （优选大于 1500Pa ）时，启动所述催化剂补充步骤，和/或，所述加氢反应器是流化床反应器，所述流化床反应器包括密相反应区（4），当所述密相反应区（4）中的粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的催化剂颗粒占全部催化
20 剂颗粒的质量百分比大于 $3\text{wt}\%$ （优选大于 $5\text{wt}\%$ ）时，启动所述催化剂补充步骤。

9. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中所述补充加氢催化剂为选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种，其平均粒径为 $5\text{-}150\mu\text{m}$ （优选
25 $20\text{-}70\mu\text{m}$ ）。

10. 前述或后述任一方面所述的加氢反应方法，其中所述加氢催化剂为选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种，和/或，所述加氢催化剂的堆密度为 $300\text{-}1200\text{kg/m}^3$ ，和/或，所述加氢催化剂的平均粒径为 $30\text{-}800\mu\text{m}$ （优

选 40-500 μm 或 50-600 μm), 且粒径小于 80 μm 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比不小于 2wt% (优选 5-15wt%), 和/或, 所述硝基化合物是选自用以下结构式 (1) 表示的化合物中的至少一种,



在结构式 (I) 中, R 是任选取代的 C2-20 直链、支链或环状烷基 (优选任选取代的 C4-20 环状烷基, 特别是任选取代的 C6-20 芳基, 更特别是任选取代的苯基)。

11. 一种硝基化合物的加氢反应装置，包括加氢反应器（优选流化床反应器）、再生反应器（优选流化床反应器）、活化反应器（优选流化床反应器）和循环单元（比如提升管），所述加氢反应器经由至少一个待生催化剂脱气装置与所述再生反应器通过输送管道连通，所述再生反应器经由至少一个再生催化剂脱气装置与所述活化反应器通过输送管道连通，所述活化反应器与所述循环单元通过输送管道连通或者经由至少一个活化催化剂脱气装置与所述循环单元通过输送管道连通，所述循环单元与所述加氢反应器通过输送管道连通，其中所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=（10-200）：（0.1-20）：（0.1-20）（优选（20-100）：（0.5-8）：（0.5-8））。

12. 前述或后述任一方面所述的加氢反应装置，其中所述加氢反应器的高度为 5-60m（优选 10-30m），直径为 0.5-12m（优选 1-8m），和/或，所述再生反应器的高度为 1-15m（优选 3-6m），直径为 0.1-3m（优选 0.3-1m），和/或，所述活化反应器的高度为 1-15m（优选 3-6m），直径为 0.1-3m（优选 0.3-1m），和/或，各个所述输送管道的内径彼此相同或不同，各自独立地为 30-400mm（优选 50-300mm）。

另一方面，本发明涉及以下方面的内容：

1、一种硝基苯加氢制造苯胺的反应装置，包括：流化床反应

器(3)、待生脱气罐(12)、再生器(13)、待活化脱气罐(16)、活化器(19)与提升管(21),其中流化床反应器(3)内包括下方的密相反应区(4)、处于中段的颗粒溅射过渡区(5)以及处于上方的稀相区(7),待生脱气罐(12)分别与流化床反应器(3)、再生器(13)相连通,待活化脱气罐(16)分别与再生器(13)、活化器(19)相连通,提升管(21)分别与活化器(19)、流化床反应器(3)相连通。

2、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应装置,其特征在于所述流化床反应器(3)内设有气体分布器(2)、换热管件(11)、溅射分离构件(6)以及旋风分离器(9)。

3、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应装置,其特征在于所述待生脱气罐(12)中包括脱气下行逆流区(31)与脱气上行并流区(32),且在脱气下行逆流区(31)与脱气上行并流区(32)内分别设置脱气挡板构件(33);活化脱气罐(16)中包括再生脱气下行逆流区(51)与再生脱气上行并流区(52),且在再生脱气下行逆流区(51)与再生脱气上行并流区(52)内分别设置脱气挡板构件(33)。

4、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应装置,其特征在于所述脱气挡板构件(33)由多组整流体经过连接件连接而成,所述整流体为流线型整流体(41)、菱形整流体(42)、斜挡板错流式整流体(43)中的一种或几种。

5、一种确基苯加氢制造苯胺的反应方法,采用前述或后述任一方面所述的装置,包括如下步骤:

(a)、汽化后的确基苯与氢气原料进入气室后经过气体分布器(2)进入流化床反应器(3)中,推动反应器内的催化剂流化后,在密相反应区(4)中进行反应,生产苯胺产物,部分气相形成气泡,在密相反应区(4)的顶端发生颗粒溅射,形成颗粒溅射过渡区(5),溅射的颗粒经过溅射分离构件(6)的有效拦截后返回密相反应区(4)中继续进行催化作用,小部分未被拦截的颗粒穿过

溅射分离构件(6)的通道进入稀相区(7)中经过旋风分离器(9)进行分离,颗粒返回密相反应区(4),粗产品气(8)流出流化床反应器(3)进入后续分离工段;

(b)、在反应过程中催化剂形成部分结焦后,结焦催化剂经过
5 待生脱气罐(12)脱气后进入再生器(13)中通氧进行烧碳再生;

(c)、经过再生的催化剂再经过待活化脱气罐(16)脱气后进入活化器(19)中通入氢气进行活化,活化后的催化剂进入提升管(21)后经提升返回流化床反应器(3)中继续进行催化作用。

6、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应方法,其特征
10 在于所述催化剂为金属负载型催化剂,以铜为主要活性组分,载体为三氧化二铝或二氧化硅,催化剂平均粒径为50-600 μm ,且低于80 μm 以下的颗粒含量不小于2%。

7、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应方法,其特征
15 在于所述流化床反应器(3)内反应条件为:表观气速为0.2-0.8m/s,氢气与硝基苯的摩尔比为6-21,密相反应区(4)内平均反应温度控制在220-280 $^{\circ}\text{C}$,气体分布器(2)附近的温度控制在320 $^{\circ}\text{C}$ 以下,密相反应区(4)内反应压力为0.05-1MPa。

8、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应方法,其特征
20 在于所述再生器(13)内反应条件为:表观气速为0.1-0.6m/s,平均再生温度为350-450 $^{\circ}\text{C}$;所述活化器(19)内反应条件为:表观气速为0.1-0.6m/s,平均活化温度为200-250 $^{\circ}\text{C}$ 。

9、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应方法,其特征
25 在于所述待生脱气罐(12)内脱气下行逆流区(31)与脱气上行并流区(32)表观气速之比为1/15-1,脱气剂为氮气、水蒸气、二氧化碳、甲烷、氩气中的一种或几种混合物,置换出由流化床反应器(3)中带出的气体组分。

10、前述或后述任一方面所述的确基苯加氢制造苯胺的反应方法,其特征
在于所述待活化脱气罐(16)内再生脱气下行逆流区(51)与再生脱气上行并流区(52)的表观气速之比为1/15-1,脱气剂为

氮气、水蒸气、二氧化碳、氧气、氩气中的一种或几种混合物，置换出由再生器（13）中带出的含氧气体组分。

技术效果

5 根据本发明的加氢反应方法和加氢反应装置，通过对结焦催化剂进行连续的再生和活化，达到连续反应、再生与活化的长周期生产的目的。

根据本发明的加氢反应方法和加氢反应装置，通过进行有针对性的补充催化剂，实现了生产的稳定运行。

10

附图说明

图 1 为本发明的硝基化合物的加氢反应方法和加氢反应装置的流程图示意图，以硝基苯加氢制苯胺的方法和装置为例。

15 图 1 中，1 为汽化后的硝基苯与氢气原料；2 为气体分布器；3 为流化床反应器；4 为密相反应区；7 为稀相区；8 为粗产品气；9 为旋风分离器；10 为料腿；11 为换热管件；12 为待生脱气罐；13 为再生反应器；15 为再生流化气；16 为待活化脱气罐；17 为活化流化气；19 为活化反应器；20 为提升气；21 为提升管；22 为补充细颗粒进料口；23 为补充新鲜剂进料口。

20

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

25 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

30 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头

导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些,但也包括目前还不常用,却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中,所谓“基本上”指的是允许存在对于本领域技术人员而言可以接受或认为合理的偏差,比如偏差在 $\pm 10\%$
5 以内、 $\pm 5\%$ 以内、 $\pm 1\%$ 以内、 $\pm 0.5\%$ 以内或者 $\pm 0.1\%$ 以内。

在本说明书的上下文中,表述“任选取代”指的是任选被一个或多个(比如1至5个、1至4个、1至3个、1至2个或者1个)选自卤素、羟基、巯基、氨基、氨基羰基、硝基、氧代、硫代、氰基、 C_{1-6} 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、
10 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基、 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{3-20} 环烷(氧、硫、氮)基、 C_{3-20} 环烷基 C_{1-6} 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烷基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烷基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烯基、 C_{3-20} 环烯(氧、硫、氮)基、 C_{3-20} 环烯基 C_{1-6} 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烯基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基、 C_{3-20} 环烯基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、氮、羰)基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 芳(氧、硫、氮)基、 C_{6-20} 芳基 C_{1-6}
20 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、 C_{6-20} 芳基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基、 C_{6-20} 芳基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、氮、羰)基、 C_{4-20} 杂芳基、 C_{4-20} 杂芳(氧、硫、氮)基、 C_{4-20} 杂芳基 C_{1-6} 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、 C_{4-20} 杂芳基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基、 C_{4-20} 杂芳基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、氮、羰)基、 C_{2-20} 杂环基、 C_{2-20} 杂环(氧、硫、氮)基、 C_{2-20} 杂环基 C_{1-6} 直链或支链(卤代)烷(氧、硫、氮、羰)基、 C_{2-20} 杂环基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)烯(氧、硫、氮、羰)基和 C_{2-20} 杂环基 C_{2-6} 直链或支链(卤代)炔(氧、硫、

氮、羰基的取代基（在可行的位置处）取代。这些取代基在存在多个时，相邻的两个取代基之间（比如两个取代基的分子链末端）可以彼此键合而形成二价的取代基结构。比如，相邻的两个C₁₋₆直链或支链烷基可以彼此键合而形成相应的亚烷基结构。或者，相邻的两个C₁₋₆直链或支链烷氧基比如可以形成相应的亚烷基二氧基结构，相邻的两个C₁₋₆直链或支链烷氨基比如可以形成相应的亚烷基二氨基结构，相邻的两个C₁₋₆直链或支链烷硫基比如可以形成相应的亚烷基二硫基结构，等等。作为优选的取代基，比如可以举出卤素、羟基、巯基、氨基、硫代、氧代或者C₁₋₆直链或支链（卤代）烷（氧、硫、氮、羰基）基等。在此，表述“（卤代）烷（氧、硫、氮、羰基）基”的含义是：烷基、卤代烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、烷基羰基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷氨基或者卤代烷基羰基，表述“（卤代）烯（氧、硫、氮、羰基）基”的含义是：烯基、卤代烯基、烯氧基、烯硫基、烯氨基、烯基羰基、卤代烯氧基、卤代烯硫基、卤代烯氨基或者卤代烯基羰基，表述“（卤代）炔（氧、硫、氮、羰基）基”的含义是：炔基、卤代炔基、炔氧基、炔硫基、炔氨基、炔基羰基、卤代炔氧基、卤代炔硫基、卤代炔氨基或者卤代炔基羰基，表述“（氧、硫、氮）基”的含义是，氧基、硫基或者氨基。在此，所述卤代包括一卤代、二卤代、三卤代或者全卤代等。

在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，而且压力是表压。

在本说明书的上下文中，本发明的任何两个或多个实施方式都可以任意组合，由此而形成的技术方案属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围。

根据本发明的一个实施方式，涉及一种硝基化合物的加氢反应方法。所述加氢反应方法包括加氢步骤、再生步骤、活化步骤以及循环步骤。在此，所述活化步骤是任选步骤。

根据本发明的一个实施方式,在所述加氢步骤中,使作为反应原料的硝基化合物与氢气和加氢催化剂在反应器中接触而获得反应产物和待生催化剂。在此,作为所述反应器,优选流化床反应器,特别是具有催化剂颗粒流化床的反应器。

5 根据本发明的一个实施方式,在所述再生步骤中,将所述待生催化剂在反应器(称为再生反应器)中进行再生而获得再生催化剂。在此,作为所述反应器,优选流化床反应器。

根据本发明的一个实施方式,在所述活化步骤中,将所述再生催化剂在反应器(称为活化反应器)中进行活化而获得活化催化剂。
10 在此,作为所述反应器,优选流化床反应器。

根据本发明的一个实施方式,在所述循环步骤中,将所述再生催化剂和/或所述活化催化剂循环至所述加氢步骤。在此,优选通过提升管进行所述循环。

根据本发明的一个实施方式,在所述加氢步骤与所述再生步骤
15 之间存在至少一个将所述待生催化剂进行脱气的步骤(称为加氢脱气步骤)。

根据本发明的一个实施方式,在存在所述活化步骤的情况下,在所述再生步骤与所述活化步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第一再生脱气步骤),任选在所述活化
20 步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述活化催化剂进行脱气的步骤(称为活化脱气步骤),并且任选在所述再生步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第二再生脱气步骤)。

根据本发明的一个实施方式,在不存在所述活化步骤的情况
25 下,在所述再生步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤(称为第三再生脱气步骤)。

根据本发明的一个实施方式,设所述待生催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为

A1, 所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B1, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A2, 所述再生催化剂从所述第一再生脱气步骤向所述活化步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B2, 所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A3, 所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B3, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A4, 所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B4, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第三再生脱气步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A5, 所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 B5, 所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)为 A6, 则 A1 至 A6 和 B1 至 B5 中的至少一个(优选全部)为 5-100kg/h, 优选 10-30kg/h。在此, 所谓平均质量流率, 指的是单位时间内通过输送管道横截面的流体(比如催化剂)的质量。该平均质量流率

20 可以通过公式 $G_s = M / \left(t \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \right)$ 计算获得, 其中, G_s 为平均质量流率, 在任意管道处设置一段旁路, 在一段时间内放出部分催化剂颗粒收集, 称重得到的催化剂颗粒的放出量为 M (单位是 kg), 放料时间

用时为 t (单位是 s), 该处管道的直径为 d (单位是 m)。

根据本发明的一个实施方式, 设所述待生催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C1$, 所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $D1$, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C2$, 所述再生催化剂从所述第一再生脱气步骤向所述活化步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $D2$, 所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C3$, 所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $D3$, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C4$, 所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $D4$, 所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第三再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C5$, 所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $D5$, 所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率 (单位是%) 为 $C6$, 则 $C1$ 至 $C6$ 和 $D1$ 至 $D5$ 中的至少一个 (优选全部) 为 0.1-15%, 优选 0.5-5%。在此, 所谓颗粒体积分率, 指的是单位体积内气固两相混合物中颗粒相的体积与

总体积之比。该颗粒体积分率可通过公式 $\frac{\Delta P}{\Delta z} \approx [\rho_p(1-\varepsilon) + \rho\varepsilon]g$ 计算, 其中 ΔP 为该位置下方 $\Delta z/2$ 处压力 (表压) 与该位置上方 $\Delta z/2$ 处的压力 (表压) 之差 (单位是 Pa), Δz 为位置下方 $\Delta z/2$ 处与该位置上方 $\Delta z/2$ 处的距离 (单位是 m), ρ_p 为固体颗粒的颗粒密度 (单位是 kg/m^3), ρ 为气体密度 (单位是 kg/m^3), $1-\varepsilon$ 为颗粒体积分率,

ε 为气体体积分率, 颗粒体积分率与气体体积分率之和为 1, g 为重力加速度绝对值 (一般取 9.8m/s^2)

根据本发明的一个实施方式, 所述加氢步骤的表观气速一般为 $0.2\text{--}0.8\text{m/s}$, 优选 $0.3\text{--}0.6\text{m/s}$, 氢气与所述反应原料 (比如硝基苯) 的摩尔比为 6-21。

根据本发明的一个实施方式, 所述加氢步骤的反应温度 (一般指的是密相反应区内的平均反应温度) 为 $220\text{--}280^\circ\text{C}$, 反应压力 (一般指的是密相反应区内的压力) 为 $0.05\text{--}1\text{MPa}$ (表压)。另外, 气体分布器 2 附近的温度一般控制在 320°C 以下。

10 根据本发明的一个实施方式, 所述再生步骤的反应条件包括: 在含氧气体 (比如空气或氧气) 存在下, 表观气速为 $0.1\text{--}0.6\text{m/s}$, 优选 $0.2\text{--}0.4\text{m/s}$ 。

根据本发明的一个实施方式, 所述再生步骤的反应温度为 $350\text{--}450^\circ\text{C}$, 反应压力为 $0.05\text{--}1\text{MPa}$ (表压)。

15 根据本发明的一个实施方式, 所述活化步骤的反应条件包括: 在氢气存在下, 表观气速为 $0.1\text{--}0.6\text{m/s}$, 反应温度为 $200\text{--}250^\circ\text{C}$, 反应压力为 $0.05\text{--}1\text{MPa}$ (表压)。

根据本发明的一个实施方式, 所述加氢反应器的无因次颗粒直径范围为 1-60, 无因次气体速度范围为 0.05-7。

20 根据本发明的一个实施方式, 所述再生反应器的无因次颗粒直径范围为 1-40, 无因次气体速度范围为 0.05-5。

根据本发明的一个实施方式, 所述活化反应器的无因次颗粒直径范围为 1-30, 无因次气体速度范围为 0.05-5。

25 根据本发明的一个实施方式, 所述加氢反应器的无因次颗粒直径范围为 1-60, 所述再生反应器的无因次颗粒直径范围为 1-40, 并且所述活化反应器的无因次颗粒直径范围为 1-30。

在本发明的上下文中, 所述无因次颗粒直径与所述无因次气体速度分别由以下两个公式分别确定:

$$\text{无因次颗粒直径} = \text{颗粒平均直径} \times \sqrt{\frac{\text{气体密度} \times \text{气固密度差} \times g}{\text{气体动力粘度}^2}},$$

$$\text{无因次气体速度} = \text{表观气速} \times \sqrt{\frac{\text{气体密度}^2}{\text{气固密度差} \times \text{气体动力粘度} \times g}}.$$

在这些公式中,颗粒平均直径为反应器内固体颗粒的体积平均粒径(单位是 m),气体密度为反应器内气体的密度(单位是 kg/m³),
 5 气固密度差为反应器内固体颗粒的密度(单位是 kg/m³)减去气体密度(单位是 kg/m³)之差,气体动力粘度为反应器内气体的动力粘度(单位是 Pa·s),表观气速为气体通过反应器的平均流速(单位是 m/s),g 是重力加速度绝对值(9.8m/s²)。在此,所述体积平均粒径可以通过粒度分析仪对采样的固体催化剂颗粒进行分析
 10 获得。

根据本发明的一个实施方式,所述加氢反应方法还包括向所述加氢步骤、所述再生步骤、所述任选的活化步骤以及所述循环步骤中的至少一个输送补充加氢催化剂的步骤,优选包括向所述活化步骤
 15 输送补充加氢催化剂的步骤(称为催化剂补充步骤)。

根据本发明的一个实施方式,在所述催化剂补充步骤中,所述补充加氢催化剂输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量(单位是 kg)的比值为 0-10h⁻¹(优选 0.00002-0.001h⁻¹)。在此,所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量可以通过根据加氢反应器中床层压降(单位是 Pa)与反应器面积(单位是 m²)
 20 计算获得。

根据本发明的一个实施方式,所述加氢反应器是流化床反应器。所述流化床反应器包括密相反应区(4),在所述密相反应区(4)的边壁设置至少一个动态压力测量点用于测量所述密相反应区(4)内的瞬时压力波动。当所述瞬时压力波动的标准偏差大于 600Pa(优选大于 1500Pa)时,启动所述催化剂补充步骤,也就是向所述加
 25 氢步骤、所述再生步骤、所述任选的活化步骤以及所述循环步骤中的至少一个输送补充加氢催化剂,特别是向所述活化步骤输送补充

加氢催化剂。在此，优选的是，所述至少一个动态压力测量点的响应频率不低于 100Hz。另外，将任意时刻的瞬时压力 P_t 分解为平均值 $\bar{P}$ 与波动值 P' 之和，即， $P_t = \bar{P} + P'$ ，任意一个测量点的标准偏差

Sd 为 $Sd = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2}$ ， N 为采样数据个数。

- 5 根据本发明的一个实施方式，所述加氢反应器是流化床反应器，所述流化床反应器包括密相反应区(4)，当所述密相反应区(4)中的粒径小于 100 μm 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比大于 3wt% (优选大于 5wt%) 时，启动所述催化剂补充步骤，也就是向所述加氢步骤、所述再生步骤、所述任选的活化步骤以及
- 10 所述循环步骤中的至少一个输送补充加氢催化剂，特别是向所述活化步骤输送补充加氢催化剂。在此，通过随机采样、然后通过粒度分析仪测量来计算所述粒径小于 100 μm 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比。

- 根据本发明的一个实施方式，作为所述补充加氢催化剂，可以
- 15 举出本领域为了实施硝基化合物的加氢反应而采用的任何催化剂，特别可以举出选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种，更特别是铜系负载型催化剂。在此，所述铜系负载型催化剂一般以铜为主要活性组分，载体一般为三氧化二铝或二氧化硅。

- 20 根据本发明的一个实施方式，所述补充加氢催化剂的平均粒径一般为 5-150 μm ，优选 20-70 μm 。在此，所述平均粒径比如可以通过粒度分析仪对采样的固体催化剂颗粒进行分析获得。

- 根据本发明的一个实施方式，作为所述加氢催化剂，可以举出本领域为了实施硝基化合物的加氢反应而采用的任何催化剂，特别
- 25 可以举出选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种，更特别是铜系负载型催化剂。在此，所述铜系负载型催化剂一般以铜为主要活性组分，载体一般为三氧化二铝或二氧化硅。

根据本发明的一个实施方式,所述加氢催化剂的平均粒径一般为 30-800 μm ,优选 40-500 μm 或 50-600 μm 。优选的是,所述加氢催化剂中粒径小于 80 μm 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比不小于 2wt%,优选 5-15wt%。所述平均粒径比如可以通过粒度分析仪对采样的固体催化剂颗粒进行分析获得。

根据本发明的一个实施方式,所述硝基化合物是选自以下结构式 (1) 表示的化合物中的至少一种,优选硝基苯。



根据本发明,在所述结构式 (1) 中, R 是任选取代的 C2-20 直链、支链或环状烃基,优选任选取代的 C4-20 环状烃基,特别是任选取代的 C6-20 芳基,更特别是任选取代的苯基或苯基。

根据本发明的一个实施方式,还涉及一种硝基化合物的加氢反应装置,包括加氢反应器、再生反应器、活化反应器和循环单元。在此,所述加氢反应装置特别设计用来实施本发明的硝基化合物的加氢反应方法。鉴于此,下文中没有明确的内容或项目,可以直接适用本说明书如前所述针对所述硝基化合物的加氢反应方法描述的内容或项目,在此不再赘述。另外,下文针对所述硝基化合物的加氢反应装置描述的内容或项目,也同样适用于本发明的硝基化合物的加氢反应方法。

根据本发明的一个实施方式,作为所述循环单元,特别可以举出提升管。

根据本发明的一个实施方式,所述加氢反应器经由至少一个待生催化剂脱气装置与所述再生反应器通过输送管道连通,所述再生反应器经由至少一个再生催化剂脱气装置与所述活化反应器通过输送管道连通,所述活化反应器与所述循环单元通过输送管道连通或者经由至少一个活化催化剂脱气装置与所述循环单元通过输送管道连通,所述循环单元与所述加氢反应器通过输送管道连通。

根据本发明的一个实施方式,所述加氢反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg):所述再生反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg):所

述活化反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg) = (10-200): (0.1-20):

(0.1-20), 优选所述加氢反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg) = (20-100): (0.5-8): (0.5-8)。在此,

5 所述固体颗粒藏量可以通过反应器床层压降(单位是 Pa)与反应器面积(单位是 m^2) 计算获得。具体举例而言, 如果加氢反应器内的固体颗粒藏量为 10-200 吨, 则再生反应器与活化反应器内的固体颗粒藏量相应为 0.1-20 吨, 或者如果加氢反应器内的固体颗粒藏量为 20-100 吨, 则再生反应器与活化反应器内的固体颗粒藏量
10 相应为 0.5-8 吨。

根据本发明的一个实施方式, 所述加氢反应器的高度一般为 5-60m, 优选 10-30m, 直径一般为 0.5-12m, 优选 1-8m。

根据本发明的一个实施方式, 所述再生反应器的高度一般为 1-15m, 优选 3-6m, 直径一般为 0.1-3m, 优选 0.3-1m。

15 根据本发明的一个实施方式, 所述活化反应器的高度一般为 1-15m, 优选 3-6m, 直径一般为 0.1-3m, 优选 0.3-1m。

根据本发明的一个实施方式, 如前所述的各个输送管道的内径彼此相同或不同, 各自独立地为 30-400mm, 优选 50-300mm。

根据本发明的一个实施方式, 对各脱气步骤或各脱气装置的操作条件没有特别的限定, 可以直接适用本领域已知的那些。具体举例而言, 操作温度一般为 0-700°C, 优选 80-400°C; 操作压力一般为 0-3MPaG, 优选 0.01-1MPaG; 表观速度(绝对值)一般为 0.05-0.6m/s, 优选 0.1-0.4m/s; 脱气剂一般为气体或蒸汽, 特别是选自氮气、水蒸气、二氧化碳、甲烷和氩气中的至少一种, 特别是
25 氩气。

根据本发明的一个实施方式, 对各脱气步骤所使用的脱气装置或各脱气装置的结构形式等没有特别的限定, 可以直接适用本领域已知的那些, 具体比如可以举出设置有人字形挡板或盘环形挡板的脱气罐。这类脱气罐的脱气效率一般为 80%以上, 优选 90%以上,

更优选 94%以上。

参考图 1，对所述硝基化合物的加氢反应方法和加氢反应装置进行具体说明。具体而言，所述硝基化合物的加氢反应方法和加氢反应装置的主要设备包括：流化床反应器 3、待生脱气罐 12、再生反应器 13、待活化脱气罐 16、活化反应器 19 与提升管 21，其中
5 流化床反应器 3 内包括下方的密相反应区 4、处于中段的颗粒溅射过渡区 5 以及处于上方的稀相区 7，待生脱气罐 12 分别与流化床反应器 3、再生反应器 13 相连通，待活化脱气罐 16 分别与再生反应器 13、活化反应器 19 相连通，提升管 21 分别与活化反应器 19、
10 流化床反应器 3 相连通。活化反应器 19 内设有补充细颗粒进料口 22 与补充新鲜剂进料口 23。在此，所述流化床反应器 3 内设有气体分布器 2、换热管件 11 以及旋风分离器 9。

根据本发明的一个实施方式，在所述硝基化合物的加氢反应方法和加氢反应装置中，汽化后的硝基苯与氢气原料进入气室后经过
15 气体分布器 2 进入流化床反应器 3 中，推动反应器内的催化剂流化后，在密相反应区 4 中进行反应，生产苯胺产物，部分气相形成气泡，在密相反应区 4 的顶端发生颗粒溅射，形成颗粒溅射过渡区 5，颗粒进入稀相区 7 中经过旋风分离器 9 进行分离而返回密相反应区 4，粗产品气 8 流出流化床反应器 3 进入后续分离工段。在反应过
20 程中催化剂形成部分结焦后，结焦催化剂经过待生脱气罐 12 脱气后进入再生反应器 13 中通氧进行烧碳再生。经过再生的催化剂再经过待活化脱气罐 16 脱气后进入活化反应器 19 中，与补充细颗粒进料口 22 中用以优化密相反应区 4 内的流化质量的补充细颗粒、
补充新鲜剂进料口 23 中补充流化床反应器 3 中跑损的新鲜催化剂
25 混合后，通入氢气进行活化，活化后的催化剂进入提升管 21 后经提升返回流化床反应器 3 中继续进行催化作用。

实施例

以下将通过实施例和比较例对本发明进行进一步的详细描述，
30 但本发明不限于以下实施例。

实施例 1

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置，流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度（单位是 m）：所述再生反应器的高度（单位是 m）：所述活化反应器的高度（单位是 m）=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径（单位是 m）：所述再生反应器的直径（单位是 m）：所述活化反应器的直径（单位是 m）=4: 1: 1。

10 各管道内输送的平均质量流率（A1 至 A6 和 B1 至 B5）均为 13kg/h，各管道内颗粒体积分率（C1 至 C6 和 D1 至 D5）中，C1 至 C5 为 0.9%，C6 为 0.6%，D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂，以铜为主要活性组分，载体为二氧化硅，催化剂平均粒径为 400 μ m，且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流
15 化床反应器内反应条件为：表观气速为 0.4m/s，氢气与硝基苯的摩尔比为 11，密相反应区内平均反应温度控制在 240 $^{\circ}$ C，密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均再生温度为 410 $^{\circ}$ C；所述活化器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均活化温度为 220 $^{\circ}$ C。

20 补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h，流化床反应器内无因次颗粒直径为 10，流化床反应器内无因次气体速度为 0.1，再生器内无因次颗粒直径为 8，再生器内无因次气体速度为 0.15，活化器内无因次颗粒直径为 8，活化器内无因次气体速度为 0.15，通过补充
25 细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数（膨胀系数=密相反应区的高度/静床高高度，一般用膨胀系数表征流化质量，膨胀系数越大，流化质量一般越好）为 1.64，反应区内任意局部最大温差为 7.1 $^{\circ}$ C，高空速下，

反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.7%，结果详见表 1。

实施例 2

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置，流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度（单位是 m）：所述再生反应器的高度（单位是 m）：所述活化反应器的高度（单位是 m）=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径（单位是 m）：所述再生反应器的直径（单位是 m）：所述活化反应器的直径（单位是 m）=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率（A1 至 A6 和 B1 至 B5）均为 13kg/h，各管道内颗粒体积分率（C1 至 C6 和 D1 至 D5）中，C1 至 C5 为 0.9%，C6 为 0.6%，D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂，以铜为主要活性组分，载体为二氧化硅，催化剂平均粒径为 400 μ m，且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为：表观气速为 0.4m/s，氢气与硝基苯的摩尔比为 11，密相反应区内平均反应温度控制在 240 $^{\circ}$ C，密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均再生温度为 410 $^{\circ}$ C；所述活化器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均活化温度为 220 $^{\circ}$ C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.001kg/h，流化床反应器内无因次颗粒直径为 10，流化床反应器内无因次气体速度为 0.1，再生器内无因次颗粒直径为 8，再生器内无因次气体速度为 0.15，活化器内无因次颗粒直径为 8，活化器内无因次气体速度为 0.15，通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.58，反应区内任意局部最大温差为

8.2°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.51%, 结果详见表 1。

实施例 3

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00002kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.61, 反应区内任意局部最大温差为

7.3°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.55%, 结果详见表 1。

实施例 4

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 60, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.56, 反应区内任意局部最大温差为

7.5°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.58%, 结果详见表 1。

实施例 5

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 1, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.55, 反应区内任意局部最大温差为

7.5°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.76%, 结果详见表 1。

实施例 6

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg)=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m)=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m)=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.05, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.61, 反应区内任意局部最大温差为

7.3°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.72%, 结果详见表 2。

实施例 7

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 7, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.60, 反应区内任意局部最大温差为

7.3°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.72%, 结果详见表 2。

实施例 8

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 1, 再生器内无因次气体速度为 0.05, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.59, 反应区内任意局部最大温差为

7.6°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.74%, 结果详见表 2。

实施例 9

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 36, 再生器内无因次气体速度为 5, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.54, 反应区内任意局部最大温差为

8.0°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.8%, 结果详见表 2。

实施例 10

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 1, 活化器内无因次气体速度为 0.05, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.59, 反应区内任意局部最大温差为

7.6°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.76%, 结果详见表 2。

实施例 11

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 25, 活化器内无因次气体速度为 5, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.60, 反应区内任意局部最大温差为

7.4°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.75%, 结果详见表 3。

实施例 12

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 700Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.62, 反应区内任意局部最大温差为

7.2°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.7%, 结果详见表 3。

实施例 13

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg)=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m)=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m)=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 1500Pa。

密相反应区膨胀系数为 1.52, 反应区内任意局部最大温差为

10.5°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.7%, 结果详见表 3。

实施例 14

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = 40: 3: 3。所述加氢反应器的高度 (单位是 m): 所述再生反应器的高度 (单位是 m): 所述活化反应器的高度 (单位是 m) = 5: 1: 1。所述加氢反应器的直径 (单位是 m): 所述再生反应器的直径 (单位是 m): 所述活化反应器的直径 (单位是 m) = 4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5) 均为 7kg/h, 各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5) 中, C1 至 C5 为 0.83%, C6 为 0.55%, D1 至 D5 为 1.06%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数 (膨胀系数 = 密相反应区的高度/静床高)

度，一般用膨胀系数表征流化质量，膨胀系数越大，流化质量一般越好）为 1.62，反应区内任意局部最大温差为 7.2℃，高空速下，反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.93%，结果详见表 3。

5 实施例 15

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置，流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度（单位是 m）：所述再生反应器的高度（单位是 m）：所述活化反应器的高度（单位是 m）=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径（单位是 m）：所述再生反应器的直径（单位是 m）：所述活化反应器的直径（单位是 m）=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率（A1 至 A6 和 B1 至 B5）均为 26kg/h，各管道内颗粒体积分率（C1 至 C6 和 D1 至 D5）中，C1 至 C5 为 1.1%，C6 为 0.7%，D1 至 D5 为 1.5%。所述催化剂为金属负载型催化剂，以铜为主要活性组分，载体为二氧化硅，催化剂平均粒径为 400μm，且低于 100μm 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为：表观气速为 0.4m/s，氢气与硝基苯的摩尔比为 11，密相反应区内平均反应温度控制在 240℃，密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均再生温度为 410℃；所述活化器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均活化温度为 220℃。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h，流化床反应器内无因次颗粒直径为 10，流化床反应器内无因次气体速度为 0.1，再生器内无因次颗粒直径为 8，再生器内无因次气体速度为 0.15，活化器内无因次颗粒直径为 8，活化器内无因次气体速度为 0.15，通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值

为 500Pa。

密相反应区膨胀系数(膨胀系数=密相反应区的高度/静床高高度, 一般用膨胀系数表征流化质量, 膨胀系数越大, 流化质量一般越好)为 1.67, 反应区内任意局部最大温差为 6.9°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.47%, 结果详见表 3。

实施例 16

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg)=30: 1: 1。所述加氢反应器的高度(单位是 m): 所述再生反应器的高度(单位是 m): 所述活化反应器的高度(单位是 m)=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径(单位是 m): 所述再生反应器的直径(单位是 m): 所述活化反应器的直径(单位是 m)=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率(A1 至 A6 和 B1 至 B5)均为 13kg/h, 各管道内颗粒体积分率(C1 至 C6 和 D1 至 D5)中, C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内

无因次颗粒直径为 8，活化器内无因次气体速度为 0.15，通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

5 密相反应区膨胀系数（膨胀系数=密相反应区的高度/静床高度，一般用膨胀系数表征流化质量，膨胀系数越大，流化质量一般越好）为 1.62，反应区内任意局部最大温差为 7.2℃，高空速下，反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.7%，结果详见表 4。

实施例 17

10 如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置，流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度（单位是 m）：所述再生反应器的高度（单位是 m）：所述活化反应器的高度（单位是 m）=2: 1: 1。所述加氢反应器的直径（单位是 m）：所述再生反应器的直径（单位是 m）：所述活化反应器的直径（单位是 m）=4: 1: 1。

20 各管道内输送的平均质量流率（A1 至 A6 和 B1 至 B5）均为 13kg/h，各管道内颗粒体积分率（C1 至 C6 和 D1 至 D5）中，C1 至 C5 为 0.9%，C6 为 0.6%，D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂，以铜为主要活性组分，载体为二氧化硅，催化剂平均粒径为 400μm，且低于 100μm 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为：表观气速为 0.4m/s，氢气与硝基苯的摩尔比为 11，密相反应区内平均反应温度控制在 240℃，密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均再生温度为 410℃；所述活化器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均活化温度为 220℃。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h，流化床反应器内无因次

颗粒直径为 10，流化床反应器内无因次气体速度为 0.1，再生器内无因次颗粒直径为 8，再生器内无因次气体速度为 0.15，活化器内无因次颗粒直径为 8，活化器内无因次气体速度为 0.15，通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数（膨胀系数=密相反应区的高度/静床高高度，一般用膨胀系数表征流化质量，膨胀系数越大，流化质量一般越好）为 1.64，反应区内任意局部最大温差为 7.2℃，高空速下，反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.7%，结果详见表 4。

实施例 18

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置，流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述再生反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）：所述活化反应器的固体颗粒藏量（单位是 kg）=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度（单位是 m）：所述再生反应器的高度（单位是 m）：所述活化反应器的高度（单位是 m）=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径（单位是 m）：所述再生反应器的直径（单位是 m）：所述活化反应器的直径（单位是 m）=6: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率（A1 至 A6 和 B1 至 B5）均为 13kg/h，各管道内颗粒体积分率（C1 至 C6 和 D1 至 D5）中，C1 至 C5 为 0.9%，C6 为 0.6%，D1 至 D5 为 1.2%。所述催化剂为金属负载型催化剂，以铜为主要活性组分，载体为二氧化硅，催化剂平均粒径为 400μm，且低于 100μm 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为：表观气速为 0.4m/s，氢气与硝基苯的摩尔比为 11，密相反应区内平均反应温度控制在 240℃，密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均再生温度为 410℃；所述活化器内反应条件为：表观气速为 0.3m/s，平均活化温度为 220℃。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值为 500Pa。

密相反应区膨胀系数(膨胀系数=密相反应区的高度/静床高高度, 一般用膨胀系数表征流化质量, 膨胀系数越大, 流化质量一般越好)为 1.66, 反应区内任意局部最大温差为 7.0℃, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大于 0.73%, 结果详见表 1。

比较例 1

如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置。如图 1 所示的硝基苯加氢制苯胺装置, 流化床反应器直径为 45mm。所述加氢反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述再生反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量(单位是 kg)=40: 3: 3。所述加氢反应器的高度(单位是 m): 所述再生反应器的高度(单位是 m): 所述活化反应器的高度(单位是 m)=5: 1: 1。所述加氢反应器的直径(单位是 m): 所述再生反应器的直径(单位是 m): 所述活化反应器的直径(单位是 m)=4: 1: 1。

各管道内输送的平均质量流率(A1 至 A6 和 B1 至 B5)均为 7kg/h, 各管道内颗粒体积分率(C1 至 C6 和 D1 至 D5)中, C1 至 C5 为 0.83%, C6 为 0.55%, D1 至 D5 为 1.06%。所述催化剂为金属负载型催化剂, 以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m, 且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应区内平均反应温度控制在 240℃, 密相反应区内反应压力为 0.1MPa。所述再生器内反应条件为: 表观气速为

0.3m/s, 平均再生温度为 410°C; 所述活化器内反应条件为: 表观
气速为 0.3m/s, 平均活化温度为 220°C。

补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的
的加氢催化剂藏量的比值为 0.00005kg/h, 流化床反应器内无因次
5 颗粒直径为 10, 流化床反应器内无因次气体速度为 0.1, 再生器内
无因次颗粒直径为 8, 再生器内无因次气体速度为 0.15, 活化器内
无因次颗粒直径为 8, 活化器内无因次气体速度为 0.15, 不根据反
应密相区内的压力脉动控制补加细颗粒催化剂。

密相反应区膨胀系数为 1.46, 反应区内任意局部最大温差为
10 13.8°C, 高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量可控制在不大
于 0.7%, 结果详见表 4。

比较例 2

现有技术的硝基苯加氢制苯胺流化床反应器装置, 不设再生器
与活化器, 不根据反应密相区内的压力脉动控制补加细颗粒催化
15 剂。流化床反应器直径为 45mm。所用催化剂为金属负载型催化剂,
以铜为主要活性组分, 载体为二氧化硅, 催化剂平均粒径为 400 μ m,
且低于 100 μ m 以下的颗粒含量为 5%。所述流化床反应器内反应条
件为: 表观气速为 0.4m/s, 氢气与硝基苯的摩尔比为 11, 密相反应
区内平均反应温度控制在 240°C, 密相反应区内反应压力为
20 0.1MPa。

密相反应区膨胀系数为 1.38, 反应区内任意局部最大温差为
15.9°C, 结果详见表 4。

显然, 采用本发明的装置及方法, 可以达到解决硝基苯加氢制
苯胺流化床技术中粗颗粒流化质量差、反应区内温度不均匀、催化
25 剂容易结焦失活无法长周期运行及补加剂等问题, 可用于硝基苯加
氢制苯胺的工业生产中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5), kg/h	均为 13	均为 13	均为 13	均为 13	均为 13
各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5)	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%
补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值, h-1	0.00005	0.001	0.00002	0.00005	0.00005
流化床反应器内无因次颗粒直径	10	10	10	60	1
流化床反应器内无因次气体速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
再生器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	8
再生器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
活化器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	8
活化器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值, Pa	500	500	500	500	500
加氢反应器的固体颗粒藏量: 再生反应器的固体颗粒藏量: 活化反应器的固体颗粒藏量	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3
加氢反应器的高度: 再生反应器的高度: 活化反应器的高度	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1
加氢反应器的直径: 再生反应器的直径: 活化反应器的直径	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1
密相反应区膨胀系数	1.64	1.58	1.61	1.56	1.55
反应区最大温差, °C	7.1	8.2	7.3	7.5	7.5
高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量, %	可控制在不大于 0.7%	可控制在不大于 0.51%	可控制在不大于 0.55%	可控制在不大于 0.58%	可控制在不大于 0.76%

表 2

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5), kg/h	均为 13	均为 13	均为 13	均为 13	均为 13
各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5)	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%
补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值, h-1	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
流化床反应器内无因次颗粒直径	10	10	10	10	10
流化床反应器内无因次气体速度	0.05	7	0.1	0.1	0.1
再生器内无因次颗粒直径	8	8	1	36	8
再生器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.05	5	0.15
活化器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	1
活化器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	0.05
通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值, Pa	500	500	500	500	500
加氢反应器的固体颗粒藏量: 再生反应器的固体颗粒藏量: 活化反应器的固体颗粒藏量	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3
加氢反应器的高度: 再生反应器的高度: 活化反应器的高度	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1
加氢反应器的直径: 再生反应器的直径: 活化反应器的直径	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1
密相反应区膨胀系数	1.61	1.60	1.59	1.54	1.59
反应区最大温差, °C	7.3	7.3	7.6	8.0	7.6
高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量, %	可控制在不大于 0.72%	可控制在不大于 0.72%	可控制在不大于 0.74%	可控制在不大于 0.8%	可控制在不大于 0.76%

表 3

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5), kg/h	均为 13	均为 13	均为 13	均为 7	均为 26
各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5)	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.83%, C6 为 0.55%, D1 至 D5 为 1.06%	C1 至 C5 为 1.1%, C6 为 0.7%, D1 至 D5 为 1.5%
补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值, h-1	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
流化床反应器内无因次颗粒直径	10	10	10	10	10
流化床反应器内无因次气体速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
再生器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	8
再生器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
活化器内无因次颗粒直径	25	8	8	8	8
活化器内无因次气体速度	5	0.15	0.15	0.15	0.15
通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值, Pa	500	700	1500	500	500
加氢反应器的固体颗粒藏量: 再生反应器的固体颗粒藏量: 活化反应器的固体颗粒藏量	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3
加氢反应器的高度: 再生反应器的高度: 活化反应器的高度	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1
加氢反应器的直径: 再生反应器的直径: 活化反应器的直径	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1	4: 1: 1
密相反应区膨胀系数	1.60	1.62	1.52	1.62	1.67
反应区最大温差, °C	7.4	7.2	10.5	7.2	6.9
高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量, %	可控制在不大于 0.75%	可控制在不大于 0.7%	可控制在不大于 0.7%	可控制在不大于 0.93%	可控制在不大于 0.47%

表 4

	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 1	比较例 2
平均质量流率 (A1 至 A6 和 B1 至 B5), kg/h	均为 13	均为 13	均为 13	均为 13	无再生器与活化器, 无补加新鲜剂与细颗粒催化剂系统
各管道内颗粒体积分率 (C1 至 C6 和 D1 至 D5)	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.9%, C6 为 0.6%, D1 至 D5 为 1.2%	C1 至 C5 为 0.7%, C6 为 0.3%, D1 至 D5 为 1.2%	
补充加氢催化剂输送时的平均质量流率与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量的比值, h-1	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	
流化床反应器内无因次颗粒直径	10	10	10	10	
流化床反应器内无因次气体速度	0.1	0.1	0.1	0.1	
再生器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	
再生器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	
活化器内无因次颗粒直径	8	8	8	8	
活化器内无因次气体速度	0.15	0.15	0.15	0.15	
通过补充细颗粒维持的密相反应区床层任意一点的压力脉动的标准偏差值, Pa	500	500	500	不控制, 无补加细颗粒催化剂	
加氢反应器的固体颗粒藏量: 再生反应器的固体颗粒藏量: 活化反应器的固体颗粒藏量	30: 1: 1	40: 3: 3	40: 3: 3	40: 3: 3	
加氢反应器的高度: 再生反应器的高度: 活化反应器的高度	5: 1: 1	2: 1: 1	5: 1: 1	5: 1: 1	
加氢反应器的直径: 再生反应器的直径: 活化反应器的直径	4: 1: 1	4: 1: 1	6: 1: 1	4: 1: 1	
密相反应区膨胀系数	1.62	1.64	1.66	1.46	1.38
反应区最大温差, °C	7.2	7.2	7.0	13.8	15.9
高空速下, 反应时间为 90min 时的积碳含量, %	可控制在不大于 0.7%	可控制在不大于 0.7%	可控制在不大于 0.73%	可控制在不大于 0.7%	4.1%

权 利 要 求 书

1. 一种硝基化合物的加氢反应方法，包括加氢步骤、再生步骤、任选的活化步骤以及循环步骤，其特征在于，在所述加氢步骤
5 中，使作为反应原料的硝基化合物（特别是硝基苯）与氢气和加氢催化剂在反应器（称为加氢反应器，优选流化床反应器）中接触而获得反应产物（比如氨基化合物，特别是苯胺）和待生催化剂，在所述再生步骤中，将所述待生催化剂在反应器（称为再生反应器，优选流化床反应器）中进行再生而获得再生催化剂，在所述任选的
10 活化步骤中，将所述再生催化剂在反应器（称为活化反应器，优选流化床反应器）中进行活化而获得活化催化剂，在所述循环步骤中，将所述再生催化剂和/或所述活化催化剂循环（优选通过提升管进行所述循环）至所述加氢步骤，其中在所述加氢步骤与所述再生步骤之间存在至少一个将所述待生催化剂进行脱气的步骤（称为加氢
15 脱气步骤），以及（1）在存在所述活化步骤的情况下，在所述再生步骤与所述活化步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤（称为第一再生脱气步骤），任选在所述活化步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述活化催化剂进行脱气的步骤（称为活化脱气步骤），并且任选在所述再生步骤与所述循环步骤之间
20 存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤（称为第二再生脱气步骤），或者（2）在不存在所述活化步骤的情况下，在所述再生步骤与所述循环步骤之间存在至少一个将所述再生催化剂进行脱气的步骤（称为第三再生脱气步骤）。

2. 权利要求 1 所述的加氢反应方法，其中设所述待生催化剂
25 从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A1，所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 B1，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A2，所述再生催化剂从所述第一再生脱气步

骤向所述活化步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 B2，所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A3，所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 B3，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A4，所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 B4，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第三再生脱气步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A5，所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 B5，所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时的平均质量流率（单位是 kg/h）为 A6，则 A1 至 A6 和 B1 至 B5 中的至少一个（优选全部）为 5-100kg/h（优选 10-30kg/h）。

3. 权利要求 1 所述的加氢反应方法，其中设所述待生催化剂从所述加氢步骤向所述加氢脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C1，所述待生催化剂从所述加氢脱气步骤向所述再生步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D1，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第一再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C2，所述再生催化剂从所述第一再生脱气步骤向所述活化步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D2，所述活化催化剂从所述活化步骤向所述活化脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C3，所述活化催化剂从所述活化脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D3，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述第二再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C4，所述再生催化剂从所述第二再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D4，所述再生催化剂从所述再生步骤向所述

第三再生脱气步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C5，所述再生催化剂从所述第三再生脱气步骤向所述循环步骤输送时输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 D5，所述再生催化剂或所述活化催化剂从所述循环步骤向所述加氢步骤输送时
 5 输送管道内的颗粒体积分率（单位是%）为 C6，则 C1 至 C6 和 D1 至 D5 中的至少一个（优选全部）为 0.1-15%（优选 0.5-5%）。

4. 权利要求 1 所述的加氢反应方法，其中所述加氢步骤的反应条件包括：表观气速为 0.2-0.8m/s（优选 0.3-0.6m/s），氢气与所述反应原料（比如硝基苯）的摩尔比为 6-21，反应温度为 220-280°C，
 10 反应压力为 0.05-1MPa（表压），和/或，所述再生步骤的反应条件包括：在含氧气体（比如空气或氧气）存在下，表观气速为 0.1-0.6m/s（优选 0.2-0.4m/s），反应温度为 350-450°C，反应压力为 0.05-1MPa（表压），和/或，所述活化步骤的反应条件包括：在氢气存在下，表观气速为 0.1-0.6m/s，反应温度为 200-250°C，反应压力为
 15 0.05-1MPa（表压）。

5. 权利要求 1 所述的加氢反应方法，其中所述加氢反应器的无因次颗粒直径范围为 1-60，和/或，所述再生反应器的无因次颗粒直径范围为 1-40，和/或，所述活化反应器的无因次颗粒直径范围为 1-30，其中所述无因次颗粒直径通过以下公式确定：

$$20 \quad \text{无因次颗粒直径} = \text{颗粒平均直径} \times \sqrt{\frac{\text{气体密度} \times \text{气固密度差} \times g}{\text{气体动力粘度}^3}},$$

其中，颗粒平均直径为反应器内固体颗粒的体积平均粒径（单位是 m），气体密度为反应器内气体的密度（单位是 kg/m³），气固密度差为反应器内固体颗粒的密度（单位是 kg/m³）减去气体密度（单位是 kg/m³）之差，气体动力粘度为反应器内气体的动力粘度
 25 （单位是 Pa·s），g 是重力加速度绝对值（9.8m/s²）。

6. 权利要求 1 所述的加氢反应方法，还包括向所述加氢步骤、所述再生步骤、所述任选的活化步骤以及所述循环步骤中的至少一个输送补充加氢催化剂的步骤，优选包括向所述活化步骤输送补充加氢催化剂的步骤（称为催化剂补充步骤）。

7. 权利要求 6 所述的加氢反应方法, 其中在所述催化剂补充步骤中, 所述补充加氢催化剂输送时的平均质量流率(单位是 kg/h)与所述加氢反应器中的加氢催化剂藏量(单位是 kg)的比值为 $0-10\text{h}^{-1}$ (优选 $0.00002-0.001\text{h}^{-1}$)。

5 8. 权利要求 6 所述的加氢反应方法, 其中所述加氢反应器是流化床反应器, 所述流化床反应器包括密相反应区 (4), 在所述密相反应区 (4) 的边壁设置至少一个动态压力测量点(优选响应频率不低于 100Hz) 用于测量所述密相反应区 (4) 内的瞬时压力波动, 当所述瞬时压力波动的标准偏差大于 600Pa (优选大于 1500Pa)
10 时, 启动所述催化剂补充步骤, 和/或, 所述加氢反应器是流化床反应器, 所述流化床反应器包括密相反应区 (4), 当所述密相反应区 (4) 中的粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比大于 $3\text{wt}\%$ (优选大于 $5\text{wt}\%$) 时, 启动所述催化剂补充步骤。

15 9. 权利要求 6 所述的加氢反应方法, 其中所述补充加氢催化剂为选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种, 其平均粒径为 $5-150\mu\text{m}$ (优选 $20-70\mu\text{m}$)。

10. 权利要求 1 所述的加氢反应方法, 其中所述加氢催化剂为选自铜系负载型催化剂、镍系负载型催化剂和贵金属系负载型催化剂中的至少一种, 和/或, 所述加氢催化剂的堆密度为
20 $300-1200\text{kg}/\text{m}^3$, 和/或, 所述加氢催化剂的平均粒径为 $30-800\mu\text{m}$ (优选 $40-500\mu\text{m}$ 或 $50-600\mu\text{m}$), 且粒径小于 $80\mu\text{m}$ 的催化剂颗粒占全部催化剂颗粒的质量百分比不小于 $2\text{wt}\%$ (优选 $5-15\text{wt}\%$), 和/或, 所述硝基化合物是选自以下结构式 (1) 表示的化合物中的至少
25 一种,



在结构式 (1) 中, R 是任选取代的 C2-20 直链、支链或环状烷基 (优选任选取代的 C4-20 环状烷基, 特别是任选取代的 C6-20 芳基, 更特别是任选取代的苯基)。

11. 一种硝基化合物的加氢反应装置, 包括加氢反应器 (优选流化床反应器)、再生反应器 (优选流化床反应器)、活化反应器 (优选流化床反应器) 和循环单元 (比如提升管), 所述加氢反应器经由至少一个待生催化剂脱气装置与所述再生反应器通过输送管道
5 连通, 所述再生反应器经由至少一个再生催化剂脱气装置与所述活化反应器通过输送管道连通, 所述活化反应器与所述循环单元通过输送管道连通或者经由至少一个活化催化剂脱气装置与所述循环单元通过输送管道连通, 所述循环单元与所述加氢反应器通过输送管道连通, 其中所述加氢反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述
10 所述再生反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg): 所述活化反应器的固体颗粒藏量 (单位是 kg) = (10-200): (0.1-20): (0.1-20) (优选 (20-100): (0.5-8): (0.5-8))。

12. 权利要求 11 所述的加氢反应装置, 其中所述加氢反应器的高度为 5-60m (优选 10-30m), 直径为 0.5-12m (优选 1-8m),
15 和/或, 所述再生反应器的高度为 1-15m (优选 3-6m), 直径为 0.1-3m (优选 0.3-1m), 和/或, 所述活化反应器的高度为 1-15m (优选 3-6m), 直径为 0.1-3m (优选 0.3-1m), 和/或, 各个所述输送管道的内径彼此相同或不同, 各自独立地为 30-400mm (优选 50-300mm)。

20