

# PTA氧化工艺中催化剂失活机理与再生技术研究

潘登辉 张攀 徐军  
嘉兴石化有限公司 浙江 嘉兴 314000

**摘要:** 本文围绕PTA(精对苯二甲酸)氧化工艺中催化剂失活机理与再生技术展开全面且深入的探讨。首先剖析了催化剂失活的多种机理,如中毒失活、烧结失活、积炭失活等,并深入探讨了影响失活的各种因素。随后对目前常用的催化剂再生技术进行了系统介绍与比较,分析了各种再生技术的原理、优缺点及适用范围。最后对PTA氧化工艺中催化剂失活机理与再生技术的未来研究方向进行了展望,旨在为提高PTA氧化工艺的效率、降低生产成本以及实现可持续发展提供坚实的理论支持和技术参考。

**关键词:** PTA氧化工艺; 催化剂失活机理; 再生技术

## 1 引言

PTA是关键有机化工原料,在聚酯产品生产中地位重要,聚酯产业发展使其需求量攀升。PTA氧化工艺是生产核心环节,关系产业链成本与竞争力。其中,催化剂能加速反应、降低活化能,提高PX转化率和TA选择性。工业常用钴-锰-溴三元复合催化剂,但生产中催化剂会失活,致效率下降、成本增加。故深入研究失活机理与开发再生技术意义重大。

## 2 PTA氧化工艺中催化剂失活机理

### 2.1 中毒失活

2.1.1 原料及溶剂中的杂质中毒: 原料PX和溶剂醋酸中可能含有一些杂质,如硫、氮、氯等元素的化合物。这些杂质在氧化反应过程中会与催化剂活性组分发生化学反应,使催化剂中毒。例如,硫元素会与催化剂中的钴、锰离子形成稳定的硫化物,覆盖在催化剂表面,阻碍反应物与催化剂活性中心的接触,从而导致催化剂活性下降。研究表明,当原料PX中硫含量超过10ppm时,催化剂的活性会明显降低,PX转化率下降5%-10%。

2.1.2 反应产物及副产物中毒: PTA氧化反应过程中会产生一些副产物,如4-羧基苯甲醛(4-CBA)、对甲基苯甲酸(TOL)等。这些副产物可能会吸附在催化剂表面,占据活性位点,降低催化剂的活性<sup>[1]</sup>。此外,一些重金属离子如铁、铜等,如果在反应体系中存在,也会与催化剂发生作用,导致催化剂中毒失活。例如,当反应体系中铁离子浓度超过0.5ppm时,催化剂的选择性会下降3%-5%。

### 2.2 烧结失活

2.2.1 高温导致的烧结: 在PTA氧化反应过程中,反应温度较高,催化剂在高温下容易发生烧结现象。催化剂颗粒之间的接触点会逐渐增多,颗粒长大,比表面积

减小,活性中心数量减少,从而导致催化剂活性降低。

例如,钴-锰催化剂在220℃以上的高温下,金属离子会发生迁移和聚集,形成较大的晶粒,使催化剂的分散度下降,活性降低。实验数据显示,当反应温度从200℃升高到220℃时,催化剂的比表面积会减少20%-30%,活性下降15%-20%。

2.2.2 局部过热引起的烧结: 反应体系中如果存在局部过热现象,也会加速催化剂的烧结失活。局部过热可能是由于反应器内流体分布不均匀、搅拌不充分等原因引起的。在局部过热区域,催化剂颗粒会受到更高的温度作用,更容易发生烧结。例如,在搅拌不均匀的反应器中,局部温度可能比平均温度高出10-20℃,导致该区域的催化剂烧结速率加快,活性下降明显。

### 2.3 积炭失活

2.3.1 副反应产生的积炭: PTA氧化反应过程中会发生一些副反应,这些副反应可能会生成一些高分子有机物,这些有机物在催化剂表面逐渐积累形成积炭。积炭会覆盖催化剂的活性中心,阻碍反应物的扩散和吸附,导致催化剂活性下降。例如,一些不饱和化合物的聚合反应可能会产生积炭,随着反应时间的延长,积炭量会逐渐增加。研究表明,当反应进行到一定时间后,催化剂表面的积炭量可达5%-10%,导致催化剂活性下降30%-40%。

2.3.2 反应条件不当导致的积炭: 如果反应温度过高、反应时间过长或者空气流量不足等,都可能促进积炭的生成。高温会加速有机物的分解和聚合反应,增加积炭的生成速率;反应时间过长会使有机物在催化剂表面停留时间增加,有利于积炭的形成;空气流量不足会导致氧化反应不完全,使一些中间产物在催化剂表面积累形成积炭<sup>[2]</sup>。例如,当反应温度从200℃升高到230℃

时,积炭生成速率会增加50%以上;当反应时间从10小时延长到15小时时,积炭量会增加30%-40%。

## 2.4 其他失活机理

2.4.1 催化剂的磨损与破碎:在反应器的搅拌和流体冲刷作用下,催化剂颗粒可能会发生磨损和破碎现象。磨损和破碎后的催化剂颗粒大小分布发生变化,小颗粒可能会随反应液流失,大颗粒的比表面积减小,活性中心数量减少,从而导致催化剂活性降低。例如,在长期运行的反应器中,催化剂的磨损率可达5%-10%,导致催化剂活性下降10%-15%。

2.4.2 催化剂的相变:在某些情况下,催化剂可能会发生相变。例如,催化剂的晶体结构可能会因为温度、压力等因素的变化而发生改变,导致其活性发生变化。相变后的催化剂可能无法提供有效的活性中心,从而使反应活性下降。例如,当反应压力从1.0MPa升高到1.5MPa时,某些催化剂可能会发生相变,导致活性下降20%-30%。

## 3 影响催化剂失活的因素

### 3.1 反应条件

3.1.1 温度:反应温度是影响催化剂失活的重要因素之一。如前文所述,高温会加速催化剂的烧结和积炭生成,同时也会增加杂质对催化剂的中毒作用。一般来说,随着反应温度的升高,催化剂的失活速率会加快。但是,反应温度也不能过低,否则会影响反应速率和PX的转化率。下表展示了不同反应温度下催化剂的失活情况:

| 反应温度(°C) | 催化剂活性下降率(%) | 积炭量(%) |
|----------|-------------|--------|
| 180      | 5           | 2      |
| 200      | 10          | 5      |
| 220      | 20          | 8      |
| 240      | 35          | 12     |

3.1.2 压力:反应压力主要影响反应物和产物的溶解度以及反应速率。在一定范围内,适当提高压力可以增加反应物在溶剂中的溶解度,提高反应速率。然而,过高的压力可能会对反应设备和催化剂产生不利影响,同时也会增加催化剂的失活风险。例如,当压力超过1.5MPa时,催化剂的烧结速率会明显加快,活性下降幅度增大。

3.1.3 空气流量:空气流量直接影响氧化反应的速率和程度。空气流量不足会导致氧化反应不完全,增加积炭的生成;而空气流量过大,则可能会使反应过于剧烈,产生更多的副产物,同时也可能对催化剂造成冲刷和磨损,加速催化剂的失活。研究表明,当空气与PX的摩尔比低于20时,积炭生成量会显著增加;当摩尔比高

于30时,催化剂的磨损率会明显上升。

### 3.2 原料及溶剂质量

原料PX和溶剂醋酸的质量对催化剂的失活有重要影响。如前文所述,原料和溶剂中的杂质会与催化剂发生作用,导致催化剂中毒失活。因此,严格控制原料和溶剂的质量,降低杂质含量,对于延长催化剂的使用寿命具有重要意义。下表列出了不同杂质含量对催化剂活性的影响:

| 杂质类型 | 杂质含量(ppm) | 催化剂活性下降率(%) |
|------|-----------|-------------|
| 硫    | 5         | 3           |
| 硫    | 10        | 8           |
| 铁    | 0.3       | 2           |
| 铁    | 0.5       | 5           |

### 3.3 催化剂自身性质

催化剂的组成、结构、制备方法等自身性质也会影响其失活速率。例如,不同组成的钴-锰-溴催化剂体系,其抗中毒能力和稳定性可能存在差异;催化剂颗粒的大小和形状会影响其比表面积和活性中心的分布,从而影响催化剂的活性和失活速率。一般来说,颗粒较小、比表面积较大的催化剂活性较高,但也更容易发生烧结和积炭失活。

## 4 PTA氧化工艺中催化剂再生技术研究

### 4.1 焙烧再生法

4.1.1 原理:焙烧再生法是将失活的催化剂在一定的温度和气氛条件下进行加热处理,使催化剂表面的积炭、杂质等物质发生氧化分解,从而恢复催化剂的活性。在焙烧过程中,积炭会与空气中的氧气反应生成二氧化碳和水,杂质也会被氧化或挥发掉。反应方程式如下:



4.1.2 工艺过程:焙烧再生法通常包括催化剂的卸出、预处理、焙烧和冷却等步骤。首先将失活的催化剂从反应器中卸出,进行清洗、干燥等预处理,以去除表面的部分杂质和溶剂。然后将预处理后的催化剂放入焙烧炉中,在一定的温度(一般为400-600°C)和空气气氛下进行焙烧,焙烧时间根据催化剂的失活程度而定,一般为2-6小时。焙烧结束后,将催化剂冷却至室温,即可重新投入使用。

4.1.3 优缺点及适用范围:焙烧再生法的优点是工艺简单、成本较低,能够有效去除催化剂表面的积炭和部分杂质。但是,焙烧过程中可能会导致催化剂的颗粒烧结,使催化剂的比表面积减小,活性恢复程度有限<sup>[3]</sup>。此外,高温焙烧还可能使催化剂中的部分活性组分挥发或

发生相变,影响催化剂的性能。该方法适用于因积炭和杂质中毒而失活的催化剂。

#### 4.2 溶剂洗涤再生法

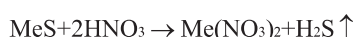
4.2.1 原理:溶剂洗涤再生法是利用适当的溶剂对失活的催化剂进行洗涤,将催化剂表面的杂质、积炭等物质溶解或分散在溶剂中,从而达到再生催化剂的目的。常用的溶剂有醋酸、水等。例如,醋酸可以溶解一些有机杂质和部分积炭,水可以洗涤掉一些可溶性的无机盐。

4.2.2 工艺过程:将失活的催化剂放入洗涤设备中,加入适量的溶剂,在一定温度(一般为50-80℃)和搅拌条件下进行洗涤。洗涤时间为1-3小时,洗涤次数根据催化剂的失活情况而定,一般为2-3次。洗涤结束后,将催化剂与溶剂分离,对催化剂进行干燥处理,即可得到再生的催化剂。

4.2.3 优缺点及适用范围:溶剂洗涤再生法的优点是操作简单,对催化剂的损伤较小,能够有效去除催化剂表面的可溶性杂质和部分积炭。但是,该方法对于一些与催化剂结合较紧密的杂质和积炭去除效果较差,再生后的催化剂活性恢复程度有限。适用于因表面吸附杂质和少量积炭而失活的催化剂。

#### 4.3 化学再生法

4.3.1 原理:化学再生法是利用化学试剂与失活催化剂表面的杂质、积炭等物质发生化学反应,将其转化为可溶性的物质或易于去除的物质,从而恢复催化剂的活性。例如,可以利用酸、碱等化学试剂与催化剂表面的金属硫化物、氧化物等杂质发生反应,使其溶解或转化为易于洗涤的物质。反应方程式如下:



(其中Me代表金属离子)

4.3.2 工艺过程:根据催化剂的失活原因和杂质成分,选择合适的化学试剂。将失活的催化剂放入反应容器中,加入化学试剂,在一定温度(一般为30-60℃)和搅拌条件下进行反应。反应时间为2-4小时<sup>[4]</sup>。反应结束后,将催化剂与反应液分离,用溶剂对催化剂进行洗涤,以去除残留的化学试剂和反应产物。最后对催化剂进行干燥处理,得到再生的催化剂。

4.3.3 优缺点及适用范围:化学再生法的优点是能够针对性地去除催化剂表面的特定杂质,再生效果较好,催化剂活性恢复程度较高。但是,化学试剂的使用可能会对催化剂的活性组分产生一定的影响,同时也可能会产生二次污染。适用于因特定杂质中毒而失活的催化剂。

#### 4.4 超临界流体再生法

4.4.1 原理:超临界流体再生法是利用超临界流体(如超临界二氧化碳)的特殊性质,对失活的催化剂进行再生处理。超临界流体具有密度大、扩散系数高、溶解能力强等特点,能够有效地渗透到催化剂的孔道中,将催化剂表面的杂质和积炭溶解并带出。

4.4.2 工艺过程:将失活的催化剂放入超临界流体再生装置中,通入超临界流体(如超临界二氧化碳),在一定温度(一般为31-80℃)和压力(一般为7.38-22.1MPa)条件下进行再生处理。处理时间为1-2小时。再生结束后,将超临界流体减压释放,催化剂即可得到再生。

4.4.3 优缺点及适用范围:超临界流体再生法的优点是再生效果好,对催化剂的损伤小,不会产生二次污染。同时,超临界流体可以通过调节温度和压力来改变其溶解能力,具有较好的灵活性。但是,超临界流体再生设备的投资和运行成本较高,工艺技术要求也较高。适用于对催化剂活性要求较高、失活较为严重的催化剂再生。

#### 结语

本文深入研究了PTA氧化工艺中催化剂失活机理与再生技术,发现失活主要因中毒、烧结、积炭等,受反应条件等多种因素影响,常用再生技术各有优缺点。未来研究可从深入探究失活机理(借助先进表征技术)、开发新型再生技术(结合纳米、生物技术)、优化再生工艺条件、建立催化剂寿命预测模型等方面展开,这对提高PTA生产水平与效益、推动行业可持续发展意义重大。

#### 参考文献

- [1]褚宏锋,金京生,姚雪飞.基于PTA量表融合测评实验技能和科学探究能力的体系构建——以“探究不同蔬菜对过氧化氢分解速率的影响”为例[J].化学教学,2024,(11):85-90+97.
- [2]徐伟斌.由PTA氧化残渣回收制备DEDB研究[D].浙江大学,2023.
- [3]王云亮,张玲玲,付帅明.PTA氧化残渣气化特性及其气化过程中热解脱羧[J].化学反应工程与工艺,2022,38(04):348-354.
- [4]王云亮,付帅明,张玲玲,等.PTA氧化残渣气化脱羧制备芳烃研究[J].化学反应工程与工艺,2022,38(03):240-247.