

钯碳催化剂失活原因及对策

孟欣

(中国石化上海石油化工股份有限公司涤纶部,200540)

摘要: 分析了钯碳催化剂失活的原因,通过采取优化催化剂的存储、运输、充填条件和加氢反应条件,加强原料和辅料的质量控制和催化剂再生处理等措施,大大延长了催化剂的使用寿命,催化剂的处理倍数达到了5.98万倍,有效降低了生产成本。

关键词: 精对苯二甲酸 钯碳催化剂 活性 加氢加氢

中国石化上海石油化工股份有限公司涤纶事业部精对苯二甲酸(PTA)装置是1978年从日本三井油化公司引进的成套生产装置,年产PTA 225 kt。作为国内引进较早但仍在役的大型PTA装置,自1984年投产以来,相继使用了30批钯碳(Pd/C)催化剂,积累了丰富的催化剂应用经验。经过3次增量改造,该装置的生产能力已达到400 kt/a。通过采取有效控制原、辅料质量,优化反应条件和采用有效的再生手段等措施,大大延长了催化剂的使用寿命,有效降低了生产成本。

1 PTA 生产工艺简介

PTA是合成聚酯的重要单体之一,由对二甲苯(PX)的高温氧化制得。装置可分为氧化单元、精制单元以及公用工程部分。

氧化单元是以PX为原料、浓醋酸为溶剂、乙酸钴为催化剂、乙酸锰为助催化剂、四溴乙烷为促进剂,在一定的温度和压力下通入压缩空气,使PX氧化成对苯二甲酸(TA)。由于PX氧化反应机理复杂,反应副产物种类较多且含量较高,产物称为粗对苯二甲酸(CTA),必须经过精制才能用作聚酯生产原料。

在精制单元中用水将CTA制成浆料,经浆料泵升压和预热器升温,在一定的温度和压力下形成溶液。将溶液送到装有钯碳催化剂床的反应器,在高温、高压下,CTA中的主要杂质对羧基苯

甲醛(4-CBA)与氢气(H₂)发生反应,4-CBA被还原成易与PTA分离的对甲基苯甲酸(p-TA)。再经过结晶、分离和干燥,制得高纯度的纤维级PTA产品。

加氢反应器为固定床反应器,片状的钯碳催化剂充填在反应器的中、下部,床层上部至反应器顶部有较大的空间,CTA水溶液从反应器上部进入,通过一个分布器向下均匀喷淋,将钯碳催化剂床层完全浸没在CTA水溶液中。反应器底部装有筛网管,筛网的规格约为12目,用于支撑催化剂和防止细碳颗粒通过。

2 钯碳催化剂失活的原因

2.1 钯碳催化剂的磨损流失

金属钯微晶一般分布在活性炭靠近表面的微孔内,任何磨擦都会导致催化剂磨损,产生细小的活性炭颗粒,造成活性组分金属钯流失。钯碳催化剂的磨损主要是由以下原因造成的:

1) 在催化剂运输、储存和装填过程中,因振动和碰撞,催化剂颗粒之间以及催化剂颗粒与设备器具之间发生磨擦,引起催化剂落粉;

2) 在生产过程中,因反应器液位波动,催化

收稿日期:2006-05-29。

作者简介:孟欣,男,1969年出生,1996年毕业于华东理工大学化学工程专业,工程师,现从事PTA生产技术管理工作。

南京雄凯过滤设备有限公司是生产、销售精密过滤系统和金属过滤器材的高新技术企业。自成立以来公司致力于为国内外石油化工、化学、冶金、制药、食品、电力、造船等行业提供不同过滤精度的过滤器及相关过滤组件。公司现提供的过滤组件以金属滤芯为主，包括金属粉末烧结滤芯、五层烧结丝网滤芯、不锈钢烧结毡滤芯，所需原材以进口为主，采用德国技术要求和标准精制而成。

www.nj-ga.cn

[烧结金属过滤器](#)

[袋式过滤器](#)



www.nj-ga.cn

[烧结金属过滤器](#)

[袋式过滤器](#)

剂床上层的催化剂活性组分钯在进料溶液的直接冲刷下流失;

3) 催化剂床层局部阻塞, 导致反应液流动不正常, 使得催化剂床层受压不均匀, 催化剂颗粒之间发生磨擦;

4) 工艺调节不及时, 如进料温度变化过大, 引起加氢反应器内的液体“闪蒸”^[1], 使催化床层“沸腾”^[2], 颗粒之间的磨擦加剧。

2.2 钯碳催化剂的结垢

氧化反应的副反应会生成一些高分子有机物以及金属腐蚀产物^[2], 这些副产物的粘性较大, 会随 CTA 进入加氢反应器, 吸附在催化剂表面和微孔内, 覆盖了一部分催化剂活性中心, 阻碍了加氢反应。在氧化单元开、停车时, CTA 中这些粘性物质的含量更高, 会导致催化剂失活。

2.3 钯碳催化剂中毒

2.3.1 暂时性中毒

原料中的 CO、Cl⁻ 以及一些有机杂质等造成的催化剂暂时失活, 称为暂时性中毒, 采取一定措施后催化剂的活性可以得到恢复。

金属钯(Pd)对 CO 的吸附力远大于对 H₂ 的吸附力。当原料 H₂ 中所含的杂质 CO 浓度过高时, 活性中心钯与 CO 结合^[3], 造成有效活性中心浓度下降, 催化剂出现中毒现象, 需经过一段时间的氢化才能逐渐恢复活性。

2.3.2 永久性中毒

硫会造成催化剂永久性中毒。硫化物(如 H₂S、硫酸盐等)随原料和辅料进入反应系统后, 与钯反应生成硫化二钯(Pd₂S)或硫化四钯(Pd₄S)^[3], 这两种反应产物又被 H₂ 还原成大晶粒的金属单质钯, 这种大晶粒钯的活性比高度分散状态下的微晶钯(新鲜催化剂中, 70% 左右的钯晶粒尺寸在 2.5 nm 以下, 称为微晶钯)低得多。由于微晶钯的浓度降低, 钯碳催化剂的活性随之降低, 甚至严重失活^[4], 这种失活是不可逆的。

2.4 钯碳催化剂的烧结

根据烧结理论, 烧结分为热力学烧结和化学烧结: 反应温度过高、反应温度不稳定和催化剂床层局部过热会加速晶粒的迁移, 增加晶粒之间相遇而被俘获的几率, 由此引起的烧结为热力学烧结; Cr³⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Cu²⁺ 等金属离子和 Cl⁻、Br⁻ 等非金属离子会与钯反应, 由此引起的烧结为化学烧结。

钯碳催化剂在使用过程中既存在热力学烧结又存在化学烧结现象。

催化剂的热力学烧结表现为金属钯微晶成长和载体活性炭微孔结构的改变。金属钯微晶只有在催化剂表面高度分散, 金属钯才能得到最有效的利用, 而在高温、高压的作用下, 微晶钯发生迁移, 成长为大晶粒钯, 由此会降低催化活性。催化剂载体活性炭的烧结则表现为比表面积减少, 孔径、孔径重新分布, 平均孔径增大和总孔隙率降低^[4], 导致活性中心微晶钯比例减少。

催化剂的化学烧结主要是金属腐蚀所产生的金属离子, 原、辅料夹杂的金属离子或非金属离子引起的。

2.5 加氢反应条件

2.5.1 反应温度

加氢反应器内存在气-液-固非均相接触反应, 4-CBA 分子和 H₂ 分子在钯碳催化剂表面发生接触并反应。进料系统或反应系统一旦出现故障, 如果处理不及时, 就会引起进入反应器的 CTA 浆料温度下降过快, CTA 颗粒在反应器内析出, 不仅导致催化剂微孔堵塞甚至涨破, 引起催化剂比表面下降, 而且还会影响反应液的均匀流动, 导致催化剂床层受力不均匀, 造成催化剂粉碎的严重后果。

2.5.2 反应器压力波动

加氢反应必须在一定的 H₂ 分压下进行, 可以通过调整反应压力来调节 H₂ 分压。反应压力的波动会造成 H₂ 分压波动, 影响 H₂ 在反应液中的溶解浓度, 从而会引起产品质量的波动。反应器压力波动太大会造成催化剂床层沸腾, 导致催化剂颗粒之间发生磨擦, 有效成分金属钯含量降低。尤其是如果反应器泄压过快, 往往造成整批钯碳催化剂粉碎。因此反应器压力应保持稳定。

2.5.3 CTA 浆料浓度

CTA 浆料浓度必须控制在一个合理的范围。若 CTA 浓度过高, 会导致 CTA 析出, 造成催化剂载体活性炭的微孔堵塞, 催化剂活性下降。CTA 浓度过低, 则是不经济的。

3 延长钯碳催化剂活性的途径

3.1 运输、储存和充填方式的合理运用

在运输过程中应尽量避免震动, 在装卸时应

轻拿轻放;用铁桶作为催化剂外包装,内衬塑料袋,在出厂时均为湿态,防止因吸附氧气而发生自燃;催化剂储存时应放在阴凉处,防雨防尘;在装填时采取水沉法,避免与器具撞击,催化剂颗粒借助布袋的缓冲力和水的浮力慢慢下沉,减少机械磨损;在用去离子水反复冲洗时应避免水流过急,防止水流对催化剂造成冲击。

催化剂在使用过程中,由于存在烧结、中毒、结垢、覆盖和冲刷等现象,钯碳催化剂床层不同部位的催化剂利用率不同。因此可利用装置检修的机会,对催化剂的位置进行更新,以提高催化剂的利用率。

3.2 对钯碳催化剂进行再生作业

对钯碳催化剂进行水洗是恢复催化剂活性,延长其使用寿命的重要手段之一。通过热水水洗,将覆盖在催化剂表面以及微孔中的对苯二甲酸(TA)和其它杂质除去,使催化剂的活性得到恢复。

在 Pd/C 催化剂使用后期或催化剂受有毒物质影响难以恢复活性时,对催化剂进行碱洗成为常用的手段。一定温度和浓度的碱液能除去催化剂表面和微孔中的粘性物质以及覆盖物等,从而使催化剂恢复活性。20 世纪 90 年代后期,催化剂碱洗技术逐步被大多数装置所应用,此法成为延长催化剂使用寿命的有效手段。

3.3 控制合理的反应条件

加氢反应器内存在由水蒸汽和 H_2 构成的气相,水的饱和蒸汽压取决于反应温度,因此可以通过调整反应温度和反应压力来调整 H_2 的分压,从而对加氢反应加以控制,将产品中杂质的含量限制在一定范围内。

在实际生产中,通过提高反应压力来提高 H_2 的分压,一方面可以改善产品质量,另一方面 H_2 的还原作用可以消除有害物质,避免催化剂中毒。因此,加氢反应器压力通常应控制在 7.0 ~ 8.0 MPa, H_2 分压控制在 0.4 ~ 1.0 MPa。

反应温度作为一个重要的调节手段,一方面在浆料浓度不变时可以调节 PTA 的饱和度,另一方面在反应压力不变时可以调节 H_2 的分压。反应温度宜控制在 280 ~ 288 °C 范围内,不仅可以起到节能降耗的作用,而且有助于延长催化剂的使用寿命。

如上所述,CTA 浆料浓度过高,对催化剂有

害,因此必须加以控制。CTA 浆料的极限浓度为反应温度下 PTA 饱和溶液的浓度,应控制在 90% ~ 95%。

3.4 原辅料质量的控制

3.4.1 控制 CTA 中的 4 - CBA 含量

4 - CBA 是 PX 氧化制对苯二甲酸的主要副产物,4 - CBA 含量的高低反映出 PX 氧化反应的程度,如果 4 - CBA 含量过高,表明 PX 氧化反应程度不够,其它副产物如二苯氨基磺、三苯氨基磺酰羧基苄酮等微量的有色毒物含量较高,而有色毒物的含量增加会造成钯碳催化剂中毒。在氧化单元开、停车时 CTA 中 4 - CBA 含量特别高,因此对氧化单元开、停车料应予以隔离或与合格的 CTA 掺和在一起使用,避免开、停车料对钯碳催化剂的活性造成不利影响,这对延长催化剂寿命和降低生产成本有着重要意义。CTA 中的 4 - CBA 含量应控制在 0.26% ~ 0.34%。

3.4.2 控制 CTA 的紫外线透过率

氧化反应中会产生许多有色的有机杂质,会造成钯碳催化剂中毒,活性下降,还会影响到下游聚酯或纺丝产品的色泽。CTA 的紫外线穿透能力,即 CTA 的紫外线透过率,可以反映出 CTA 中有色物质的含量。透过率偏低说明有色杂质的含量较高。可以通过分离等工序除去杂质,将 CTA 的紫外线透过率控制在一定范围内,避免钯碳催化剂中毒。CTA 的紫外线透过率控制指标详见表 1。

表 1 CTA 的紫外线透过率控制指标

波长/nm	透过率,%
340	8.0 ~ 30.0
400	60.0 ~ 80.0
575	≥75.0

3.4.3 控制 H_2 和去离子水的质量

原料 H_2 中的 H_2S 、 SO_2 等硫化物及 CO 等杂质会造成催化剂中毒。该装置使用的 H_2 来源于原油裂解,硫化物、碳化物及氮化物含量有时可能偏高,虽经氢气精制装置除杂,超标现象时有发生。为此通过技术改造,在装置的 H_2 管线上设置了去除硫化物和氯化物的吸附塔,以控制杂质含量。同样,对去离子水的质量也应加以控制。原料 H_2 和去离子水的质量指标见表 2 和表 3。

表 2 原料 H₂ 的质量指标

项目	指标
纯度, %	≥95
CO/mL · m ⁻³	≤10
CO + CO ₂ /mL · m ⁻³	≤20
硫化物/mg · kg ⁻¹	≤1.0
氯化物/mg · kg ⁻¹	≤0.5

表 3 去离子水的质量指标

项目	指标
铜/mg · kg ⁻¹	≤0.2
铁/mg · kg ⁻¹	≤0.5
SO ₄ ²⁻ /μg · kg ⁻¹	≤30

4 效果

采取上述措施后取得了明显的效果,生产成本降低,为企业至少节约了 1.5 批钯碳催化剂,节

约费用 1 600 万元以上。按设计要求,催化剂的更换频次为 2~3 次/年,处理倍数为 1 万倍,即 1 kg 催化剂生产 10 t PTA。国内 PTA 装置催化剂处理倍数一般为 2~3 万倍,而本装置一批催化剂就使用了 3 年零 4 个月,处理倍数达到了 5.98 万倍,累计生产 PTA 1 076 kt,钯碳催化剂在应用水平在国内处于领先地位。

参 考 文 献

- 1 郭增山. 钯-碳催化剂损坏的原因. 聚酯工业, 2001, 14(4): 1~3
- 2 卢晓飞. 延长 Pd/C 使用寿命的途径. 聚酯工业, 2002, 15(1): 30~33
- 3 陈筱金. Pd/C 催化剂失活原因分析与改进措施. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(37): 275~278
- 4 张永福. 对苯二甲酸精制用催化剂(Pd/C)微型分析研究. 催化学报, 1989, 10(3): 237~243
- 5 丁国富. 延长 PTA 装置钯碳催化剂使用寿命的技术措施. 聚酯工业, 1995(3): 24~27

Causes for Deactivation of Pd - C Catalyst and the Countermeasures

Meng Xin

(Polyesters Division, SINOPEC Shanghai Petrochemical Co., Ltd. 200540)

Abstract

Based on analysis of the causes for deactivation of Pd - C catalyst, the service lifetime of catalyst was prolonged greatly through a series of measures like optimizing the conditions for storage, transportation, filling and hydrogenating reflection, strengthening quality control on raw materials and accessories and retexture of catalyst. As a result, the treatment ratio of catalyst reached 59,800, which reduced the production cost effectively.

Key words: PTA, Pd - C catalyst, activity, hydrogenation

(上接第 13 页)

Preparation of PP/PET Alloy Fibers and Study on its Mechanical Properties

Guo Linfeng Luo Tangwen Wang Yiming

(Synthetic Fibers Research Institute, Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract

PP - g - AA was served as a compatibilizer for the blends of PP/PET in this paper. The SEM pictures showed that the compatibilizer of PP - g - AA remarkably improved the compatibilization of PP/PET blends and the most appropriate amount for compatibilizer is 50% (by weight of PET). Besides, PP/PET composite fibers were prepared, fiber broken morphology was observed by SEM and fiber mechanical properties were measured. The results showed that composite fiber with PP/PET/PP - g - AA of 90/10 /5 has excellent mechanical properties.

Key words: PP, PET, blends, compatibilizer, compatibilization, alloy fiber