

# 粗对苯二甲酸母液中的催化剂回收再利用

时在国,黄 亮

(江苏仪征化纤股份有限公司化工厂,江苏 仪征 211900)

**摘要:**对二甲苯高温液相催化氧化生成对苯二甲酸的过程需要采用 Co-Mn-Br 三元复合催化剂。仪征化纤股份有限公司化工厂催化剂回收系统引进了美国杜邦公司的先进技术,采用回收试剂使母液中的大部分钴和部分锰沉淀,然后通过蝶片式离心机加以分离回用。简述了该工艺的设备原理、流程及反应机理,并进行了简单的经济技术比较。结果表明,该工艺可以减少近 50% 的新鲜催化剂使用量,每年可节约生产成本 800 万元,并减少了重金属污染物的排放。

**关键词:**对苯二甲酸;Co-Mn-Br 三元催化剂;回收

中图分类号:TQ245.12;X78

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)01-0051-03

## Technique for reclaiming catalysts to circulate in pure terephthalic acid production

SHI Zai-guo, HUANG Liang

(Chemical Plant, SINOPEC Yizheng Chemical Fibre Ltd., Yizheng 211900, China)

**Abstract:** The catalyst composite system of cobalt, manganese and bromine was used in the process of *p*-xylene(PX) catalytic oxidation at high temperature in liquid phase. The catalyst recycle system in the Chemical Plant of SINOPEC Yizheng Chemical Fibre Ltd., as ever DuPont's advanced technology, uses recycle agent to precipitate most part of cobalt and part of manganese, and then separate them by the papilionaceous centrifuge. The equipment principle, flow and mechanism of the process are introduced. The results of the economic comparison illuminate that the introduced process can decrease the use of fresh catalyst by 50%, save the production cost by 8 million yuan a year, and reduce the discharge of heavy metals too.

**Key words:** terephthalic acid; Co-Mn-Br composite catalysts; recycle

精对苯二甲酸(PTA)是生产聚酯纤维和塑料的重要原料,主要用来合成聚酯的中间体——对苯二甲酸乙二醇酯(PET),由对二甲苯(PX)高温液相催化氧化而成。该反应以乙酸(HAc)作溶剂,醋酸钴、醋酸锰为催化剂,溴化物为促进剂,空气为氧化剂,在 180~240℃、1.0~2.5 MPa 下进行气-液-固三相放热反应<sup>[1]</sup>。催化剂中的钴是稀有金属,价格较高。在 PTA 装置工业化的早期,为了降低成本,一般都采用较高的锰钴配比,以减少钴的用量。但由于锰的催化活性比钴低得多,而且在反应过程中容易形成影响过滤机效率的副产物,造成产品收率低、色泽差。为此不得不降低锰钴比,这又使得 PTA 生产成本无法降低。加入系统的催化剂一部分通过粗对苯二甲酸(TA)进入精制系统,另一部分通过母液抽出进入残渣处理系统,随残渣排掉,不仅造成环境污染,而且贵金属钴的流失增加了生产成本<sup>[2]</sup>。已见报道的 PTA 催化剂综合回收利用技术有焚烧回收法、返回氧化法、离子交换法、电渗析法、溶剂萃取法等<sup>[3]</sup>。江苏仪征化纤股份有限公司化工厂催化剂回收系统引进了美国杜邦公司(DuPont)的先进技术,

采用回收试剂使母液中的大部分钴和部分锰沉淀,然后通过蝶片式离心机分离出来,回收的催化剂可直接返回系统使用。该系统在目前的 PTA 催化剂回收利用技术中较为先进,可以回收近 90% 的钴离子和约 75% 的锰离子,减少近 50% 的新鲜催化剂的使用量。

## 1 工艺流程及工艺原理

### 1.1 工艺流程

经氧化过滤机抽出的部分滤液不再送入残渣处理系统,直接送至滤液缓冲罐,经泵送与草酸混合后产生沉淀,在蝶片式离心机中进行分离。母液中的催化剂金属沉淀使溴析出,而游离态的溴会造成下游设备的应力腐蚀,为此在离心机进料中加入了一定比例的碱液,以防止腐蚀。分离后的溢流液最终去残渣处理系统回收溶剂,去除杂质。离心分离后得到的草酸钴、草酸锰去回收催化剂储罐,与新鲜的钴锰催化剂、HBr 一起回到母液中,返回到氧化反应器,以达到回收催化剂金属、降低生产成本、减少环境污染的目的。



### 3.2 PX 液相催化氧化反应机理

PX 液相催化氧化反应以醋酸钴、醋酸锰为催化剂,溴化物为促进剂,乙酸作溶剂,生成粗对苯二甲酸。该反应是一个自由基氧化反应,反应中存在着多种自由基、过氧化物和变价金属离子,同时随着反应的进行,体系中还不断生成水,这些因素共同作用影响 PX 氧化过程中反应物和溶剂的消耗损失。

PX 的氧化是一个连串反应,反应中存在一系列的中间氧化产物,主要有对甲基苯甲醇(TALC)、对甲基苯甲醛(TALD)、对甲基苯甲酸(PT 酸)、对羧基苯甲醛(4-CBA)等,一般认为 2 个甲基依次被氧化成醛基和羧基。在氧化过程中虽然发现少量对苯二醛,然而经芳烃氧化生成的数量极少,反应过程见文献[6]。该反应中 Co 和 Mn 以 +2 价和 +3 价形式存在,Co<sup>3+</sup> 具有极高的氧化还原电位,Mn 和 Co 的作用类似,二者有很强的协同效应<sup>[7]</sup>;然而只使用金属离子催化的 PX 氧化选择性很低,更易于发生脱羧反应。

为了提高反应选择性,需要加入促进剂——溴来加速芳烃的反应并抑制脱羧<sup>[5]</sup>。此过程中伴随有许多副反应,主要为醋酸和对二甲苯氧化过程的脱羧反应(约 60%),主要副产物为 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等,通常称作醋酸的燃烧。

在醋酸的脱羧过程中, $n(\text{Br}^-)/[n(\text{Co}^{2+}) + n(\text{Mn}^{2+})]$  比值非常重要,当比值小于 1.0 时,反应 90 min 后醋酸燃烧量可达 10%;而当  $n(\text{Br}^-)/[n(\text{Co}^{2+}) + n(\text{Mn}^{2+})]$  的比值达 2.0 时,相同条件下醋酸的燃烧量小于 1%,但过多的溴会使设备产生应力腐蚀。

由于醋酸燃烧损失是 PTA 生产中的主要损耗,必须控制醋酸的燃烧,因此控制反应器中的  $n(\text{Br}^-)/[n(\text{Co}^{2+}) + n(\text{Mn}^{2+})]$  比值非常重要。由于该催化剂回收系统利用草酸使钴、锰离子沉淀,而母液中的 Br<sup>-</sup> 离子会随液相排至汽提塔,直至作为残渣排出装置。因而在此催化剂回收系统在线投用时,为维持系统中的  $n(\text{Br}^-)/[n(\text{Co}^{2+}) + n(\text{Mn}^{2+})]$  比值在所需的范围内,新鲜溴化物的用量会有所上升。

### 4 经济比较

江苏仪征化纤股份有限公司 PTA 产量为 45 万 t/a,催化剂回收系统投用前后新鲜催化剂的消耗比

较见表 1。

表 1 催化剂回收系统投用前后新鲜催化剂的消耗量

|         | Co(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | HBr  |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------------|------|
|         | 耗量                                     | 耗量                                     | 耗量   |
| 回收系统投用前 | 0.32                                   | 0.37                                   | 1.20 |
| 回收系统投用后 | 0.16                                   | 0.20                                   | 1.31 |

注:新鲜催化剂消耗量以生产 1 t PTA 计,HBr 质量分数为 48%。

醋酸钴的现价是 160 元/kg,醋酸锰的现价是 15 元/kg。除去设备维修、停车碱洗费用,每年大约可节省 800 万元,经济效益可观,投入使用不到 2 年即已收回投资成本。

### 5 结语

(1)利用回收试剂将 PTA 残渣进行沉淀,然后离心分离回收醋酸钴和醋酸锰,可以回收近 90% 的钴离子和约 75% 的锰离子。回收过程中,醋酸钴、醋酸锰与草酸生成草酸钴、草酸锰沉淀,然后返回对二甲苯氧化反应器参与反应,但目前草酸钴、草酸锰在高温下参与反应的机理还不清楚,国内也未见相关报道。

(2)在回收系统中,草酸和游离态溴离子对设备的腐蚀问题很重要,因此必须控制草酸和碱的加入量。但在防止设备发生腐蚀的同时,也要平衡好反应器中的 Na<sup>+</sup> 离子浓度。

(3)催化剂回收过程中无废气排放,对环境无污染,减少了残渣中金属离子的含量,大大降低了残渣对环境的污染,具有良好的社会效益。同时由于贵金属钴的回收,装置新鲜贵金属钴的使用量减少约 50%,大大降低了 PTA 装置的生产成本。

### 参考文献

- [1] 王丽军,李希,谢刚,等.[J].化工学报,2003,54(7):946-952.
- [2] 邢建良.[J].聚酯工业,2000,13(4):27-31.
- [3] 黄义明.[J].合成技术与应用,2000,15(3):39-41.
- [4] 天津大学化工原理教研室.化工原理(上)[M].天津:天津科技出版社,1999.
- [5] 吕德伟.石油化工氧化反应工程与工艺[M].北京:中国石化出版社,1990.
- [6] 温同礼.对二甲苯液相催化氧化为对苯二甲酸的动力学[D].天津:天津大学,1989.
- [7] Sheldon R A, Kochi J K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds[M]. New York: Academic Press, 1981. ■