

## TA 加氢精制 Pd/C 催化剂的制备与表征

畅延青 陈大伟 吴征 许红兵 穆宇飞 钱斌

(中石化上海石油化工股份有限公司科技开发公司 上海 200540)

**摘 要** 通过独具特色的催化剂制备工艺开发了 CTP 钯炭催化剂, 并使用  $N_2$ -吸附、XRD、XRF、EPMA 等多种测试手段对催化剂进行了物性表征和活性评价。结果表明, 钯炭催化剂的孔径分布状况和孔型结构及催化剂的制备工艺, 都对活性组分钯在载体上的分散分布性能有重要影响, CTP 钯炭催化剂各项物化性能达到了进口对比催化剂的水平, 尤其在落粉和磨耗方面更优于对比催化剂。

**关键词** 对苯二甲酸 钯炭催化剂 加氢精制 PTA

## Preparation and Characterization of Pd/C Catalysts for TA Hydrogenation Refining Process

Chang Yanqing, Chen Dawei, Wu Zheng,  
Xu Hongbing, Mu Yufei, Qian Bin

(Science and Technology Development Company of Shanghai Petrochemical Co., SINOPEC, Shanghai 200540)

**Abstract** CTP Pd/C catalysts were developed through special preparation process, and their physical properties and the catalytic activity were characterized by  $N_2$ -adsorption, XRF, XRD and EPMA techniques. The result indicated that the pore size distribution, micropore structure and preparation process of the catalysts have highly effect on the dispersion and distribution of the palladium on the carbon. The specifications of CTP catalysts could be matched with import catalyst, especially in abrasion loss and fines content.

**Key words** Terephthalic acid, Pd/C catalyst, Hydrogenation Refining, PTA

工业上通过对二甲苯氧化和粗对苯二甲酸加氢精制两步反应生产精对苯二甲酸。其中加氢精制过程是在 Pd/C 催化剂作用下, 将粗对苯二甲酸中含量为 0.2%~0.4% 的对羧基苯甲醛还原成易溶于水的对甲基苯甲酸; 同时也将粗对苯二甲酸溶液中的微量有色杂质(酮茚、苯偶酰及蒽醌类等前驱体)进行脱色, 最后得到对羧基苯甲醛含量小于 25ppm 的纤维级对甲基苯甲酸。

对苯二甲酸加氢精制 Pd/C 催化剂的专利报道已有几十年的历史<sup>[1,2]</sup>, 1984 年 Puskas 等<sup>[3]</sup>研究了钯与载体炭的相互作用, 多孔活性炭载钯使得催化剂活性有极大提高。活性组分 Pd 在载体活性炭上的分散、分布性能对催化剂的物化性能和加氢活性有重要影响<sup>[4,5]</sup>。美国 Engelhard 公司和德国南方公司是世界上生产对苯二甲酸加氢精制催化剂的两大公司; 上海石化是国内唯一一家从事对苯二甲酸加氢精制催化剂研究开发、并已成功进行工业应用的公司, 到目前已经先后开发出 CTP-I、CTP-II 和 CTP-III 型三个牌号的钯炭催化剂。国产 CTP 系列催化剂在活性炭载体微孔结构和催化剂制备工艺方面都具有独到的创新, 已经申请了多项催化剂和精制工艺方面的专利<sup>[6,7]</sup>。

---

畅延青 男, 44 岁, 博士, 高级工程师, 主要从事工业催化剂、催化反应工程等科研开发工作。  
中石化集团公司资助项目

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

海绵钯 Pd 含量  $\geq 99.95\%$ , 金属杂质含量  $\leq 0.05\%$ , 来源于上海石化工业废剂回收; 活性炭比表面  $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ , 椰壳片状粒度分布 4~8 目, 国产; 盐酸 36.0%~38.0%, 化学纯硝酸 36.0%~38.0%, 分析纯。

### 1.2 催化剂制备

在某一温度下对活性炭载体进行洗涤和表面修饰, 干燥后得到成品活性炭载体。用盐酸和硝酸的混合酸溶液溶解海绵钯, 并加入多种催化剂调变组分溶配成钯胶液。在一定条件下, 通过特别的制备工艺将钯胶液负载在成品活性炭上, 再经老化和还原等过程, 将活性组分前驱物转化成具有加氢活性的金属钯微晶, 得到催化剂样品。

### 1.3 BET 表面和孔径分布

比表面和孔分布采用 Micro 公司 Tristar 3000 型比表面分析仪, 液氮吸附, 原颗粒粒度。

### 1.4 钯、铜和硫含量

采用日本 3134 型 X 衍射荧光仪, Cr 靶, 电压 50kV、电流 40mA。样品研磨成小于  $20\mu\text{m}$  的粉末, 用液体石蜡浇熔、混合、冷却、固化、粉碎制成样片。

### 1.5 晶型结构和微晶尺寸

采用日本理学 D-MAX/2500PC X 射线衍射仪。CuK $\alpha$ 靶, 电压 40kV、电流 100mA, 样品研磨成约 200 目细粉, 手压至铝制样品槽, 制成平板粉末样品。

### 1.6 Pd 分散状况

采用日本岛津 8705QH2 型电子探针微区分析仪。Pd K $\alpha$ 靶, 电压 20kV、电流 10mA。催化剂原颗粒直立包埋于环氧树脂中, 固化后以金相制样进行研磨、抛光、喷镀磨光后进行线扫描。

### 1.7 催化剂活性

间歇高压釜, 对苯二甲酸浓度 25%, 温度  $280^\circ\text{C}$ , 压力 7.0~7.3MPa, 氢分压 0.5MPa。对羧基本甲醛的转化率计算公式:  $X=(C_0-C_e)/C_0$ ,  $C_0$  为对羧基本甲醛的初始浓度((wt)%);  $C_e$  为反应 1h 后对苯二甲酸中对羧基本甲醛的浓度((wt)%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭载体孔径分布及孔型结构

催化剂的孔径分布和孔型结构对活性组分钯在载体上的分散和分布状况有着重要影响, 图 1 和图 2 分别是两种活性炭载体的孔径分布曲线。图中曲线表明, 活性炭 1 的孔径分布主要是 2nm 左右的微孔; 虽然 4nm 处也存在一定的中孔分布, 但所占比例很小; 与活性炭 1 相比, 活性炭 2 虽然 2nm 左右的微孔同样占主要分布, 但中孔比例明显增加。

图 3 和图 4 分别是活性炭 1 和活性炭 2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附平衡曲线。活性炭 1 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附平衡曲线基本重合, 没有出现滞后环现象, 表明了微孔孔型趋向较为均匀的非墨水瓶孔型结构。而活性炭 2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附平衡曲线不完全重合, 出现了滞后环现象, 表明了微孔孔型趋向口小肚子大的墨水瓶孔型结构。

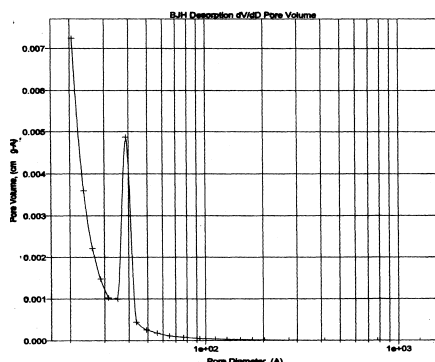


图 1 活性炭 1 的孔径分布曲线

Fig.1 Pore size distribution of activated carbon 1

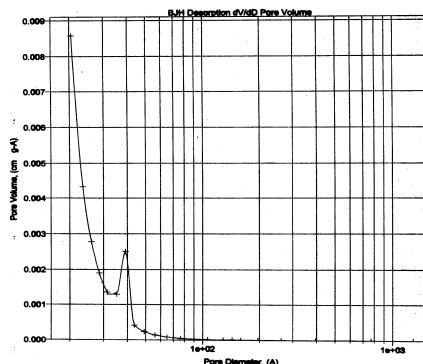


图 2 活性炭 2 的孔径分布曲线

Fig.2 Pore size distribution of activated carbon 2

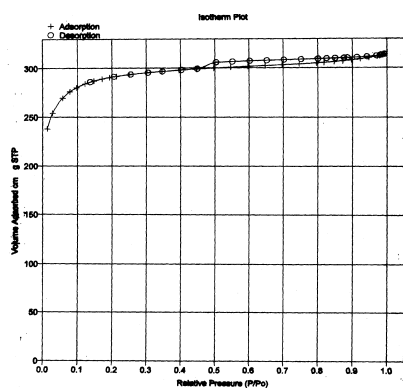


图 3 活性炭 1 的吸附-脱附平衡曲线

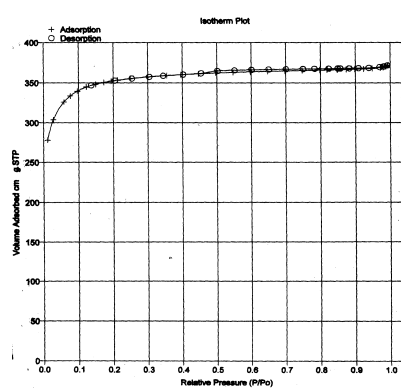
Fig.3 Equilibrium of N<sub>2</sub> adsorption – desorption on activated carbon 1

图 4 活性炭 2 的吸附-脱附平衡曲线

Fig.3 Equilibrium of N<sub>2</sub> adsorption – desorption on activated carbon 2

## 2.2 活性组分 Pd 的分布状况

催化剂活性组分 Pd 在载体上的分布、分散状况不仅取决于载体的孔径分布和孔型结构, 催化剂的制备工艺同样也将对此产生重要影响。

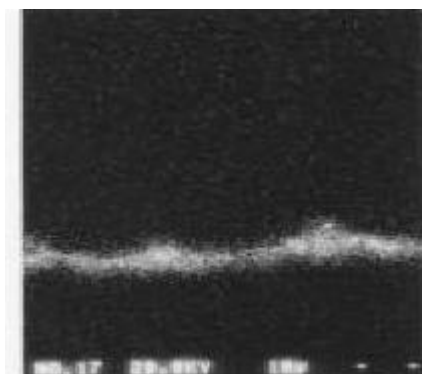


图 5 催化剂 1 表面电子探针微区分析

Fig.5 EPMA on the surface of catalyst 1

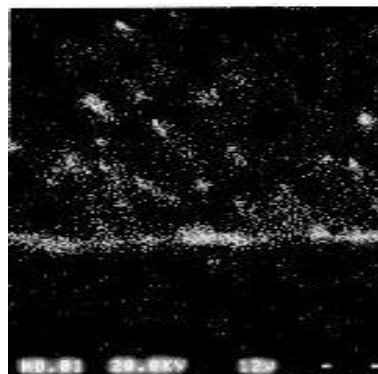


图 6 催化剂 2 表面电子探针微区分析

Fig.4 EPMA on the surface of catalyst 2

图 5 和图 6 的电子探针微区分析图(EPMA)分别是两种不同制备工艺所生产的催化剂上活性

组分 Pd 在载体上的分布、分散状况。根据图 5 可以看出, 催化剂活性组分 Pd 在载体上呈蛋壳型分布, 而图 6 所制备的催化剂, 其活性组分 Pd 在载体上具有较宽的分布范围。

### 2.3 催化剂活性分析

分别使用以上两种具有不同活性组分分布的催化剂样品, 按照 1.7 所示条件进行初活性评价, 对羧基本甲醛转化率结果见表 1。数据表明, 蛋壳型分布的催化剂 1 比分布范围较宽的催化剂 2 具有更高的加氢催化能力。

表 1 不同活性组分分布的催化剂催化性能

Tab.1 Comparison of the catalytic activity between cat.1 and cat.2

	催化剂 1	催化剂 2
对羧基本甲醛初始浓度/(wt)%	3.333	3.333
对羧基本甲醛转化率/%	99.98	93.25

### 2.4 物化性能

根据对苯二甲酸加氢精制反应要求, 选择合适孔型结构的活性炭载体和催化剂制备工艺, 研制出 CTP-III 加氢精制钯炭催化剂。表 2 是 CTP-III 催化剂和对比进口催化剂的物化性能指标比较结果。数据表明, CTP-III 催化剂的物化指标与进口对比催化剂基本相当, 而催化剂的落粉和磨损更优于对比催化剂。主要原因是 CTP-III 催化剂所采用的浸渍工艺, 大大减少了催化剂的磨损程度, 提高了催化剂的抗磨强度、减少了活性组分 Pd 的落粉损失, 同时活性组分 Pd 在载体表面的分散分布性能也得以改善。

表 2 CTP-III 和进口钯炭催化剂物性指标对比

Tab.2 Comparison of physical properties in CTP-III catalyst and import catalyst

项目	CTP-III 催化剂	进口对比催化剂
钯含量/(wt)%	0.495	0.498
比表面, $\text{m}^2/\text{g}$ (BET)	1160	1180
粒度(4~8 目)/(wt)%	95.85	95.10
落粉/(wt)%	0.86	1.58
磨损/(wt)%	1.12	1.38
压碎强度, N/颗粒	42	41
粃晶粒(总平均), nm	4.0	4.1
杂质, $10^{-6}$ , Cu	22	28
S	136	180
对羧基本甲醛转化率, %	99.8	99.7

## 3 结论

活性炭载体的孔径分布和孔型结构对催化剂性能有重要影响, 更高微孔分布和非墨水瓶孔型结构有利于活性组分分散性能的提高。具有完全自主知识产权的催化剂制备工艺确保了催化剂的蛋壳型活性组分分布。蛋壳型活性组分分布的 Pd/C 催化剂具有更高的加氢活性。CTP 系列对苯二甲酸加氢精制钯炭催化剂已经成功应用于工业 PTA 大生产装置, 完全可以替代进口催化剂。

### 参考文献

- [1] C D Keith. USP: 3, 138, 560, 1964.
- [2] Sumner Charles E. Jr., PCT. WO: 2000078701, 2000.

- [3] S A Puskas. USP: 4476242, 1984.
- [4] O Hiroaki, F Ken, S Shigeyoshi et al. JP: 09263565, 1997.
- [5] M Masaaki, H Akio, T Hiroshi et al. JP: 11137997, 1999.
- [6] 畅延青 等. CN: 02111716. 0, 2002.
- [7] 畅延青 等. CN: 02111715.2, 2002.