

Study on resource recovery technology of waste catalyst in methanol synthesis unit

Xiaoyong Song

Guoneng Yulin Chemical Co., Ltd., Yulin, Shaanxi, 719000, China

Abstract

In methanol synthesis processes, catalysts have limited service life. The generation of spent catalysts not only increases environmental burdens but also wastes valuable resources. Therefore, recycling and resource recovery of spent catalysts has become a crucial measure to enhance catalytic efficiency and reduce pollution. This paper focuses on spent catalysts from methanol synthesis units. First, it reviews their compositional characteristics and analyzes environmental issues caused by post-degradation. Subsequently, it explores resource recovery technologies including physical methods, chemical methods, and biological methods, evaluating their application status and pros/cons. Physical methods are relatively simple to operate but show limited effectiveness; chemical methods can achieve deep regeneration but may cause secondary pollution; biological methods are environmentally friendly but less efficient. Additionally, incorporating recent research advancements, this paper proposes future research directions and technical challenges in the field of resource recovery, providing valuable references for subsequent studies.

Keywords

methanol synthesis; waste catalyst; resource recovery; catalyst regeneration technology; environmental protection

甲醇合成单元废催化剂的资源化再生技术研究

宋小勇

国能榆林化工有限公司，中国·陕西 榆林 719000

摘要

在甲醇合成过程中，催化剂使用寿命有限，废催化剂的产生既加重了环境负担，又造成贵重资源浪费。所以，对废催化剂进行再生与资源化处理，是提升催化剂利用效率、减少环境污染的重要举措。本文聚焦甲醇合成单元废催化剂，先综述了其成分特征，剖析了废弃后引发的环境问题。接着，详细探讨了资源化再生技术，涵盖物理法、化学法、生物法等不同技术，分析了各技术的应用情况及优缺点。物理法操作相对简单，但再生效果有限；化学法能深度再生，但可能产生二次污染；生物法环保但效率较低。此外，结合最新研究进展，还提出了未来该领域资源化再生的研究方向与技术挑战，为后续研究提供参考。

关键词

甲醇合成；废催化剂；资源化再生；催化剂再生技术；环境保护

1 引言

甲醇作为一种重要的化工原料，广泛应用于有机合成、能源转化等多个领域。甲醇的生产主要通过催化剂在高温高压条件下将合成气（主要由一氧化碳和氢气组成）转化为甲醇。在这一过程中，催化剂的作用至关重要。然而，随着使用时间的增加，催化剂会逐渐失效，导致催化活性下降，最终必须进行更换。废弃的催化剂中通常含有贵金属和其他有价值元素，若处理不当，不仅浪费了宝贵资源，还可能对环境造成严重污染。因此，废催化剂的资源化再生处理成为了催

剂管理中的一个重要问题。通过有效的再生技术，不仅可以延长催化剂的使用寿命，还能回收其中的贵金属，实现资源的循环利用，符合可持续发展的要求。本文将对甲醇合成单元废催化剂的资源化再生技术进行深入研究，分析现有的技术方法，并探讨未来的发展方向。

2 甲醇合成单元废催化剂的组成与特性

2.1 废催化剂的组成

甲醇合成催化剂通常由多种金属氧化物或金属基体组成，如铜、锌、铝、钼等金属及其氧化物。废催化剂的组成成分主要受反应条件、催化剂的类型以及使用寿命的影响。一般而言，废催化剂中含有较高比例的活性金属（如铜），这些金属成分对催化剂的活性具有决定性作用。然而，在反应过程中，金属活性位点的消耗、催化剂中金属的流失、催

【作者简介】宋小勇（1992-），男，中国陕西榆林人，本科，助理工程师，从事甲醇合成单元废催化剂的资源化再生技术研究。

化剂表面积的减少等问题都会导致其活性降低。因此,废催化剂的成分通常包含金属、载体、活性物质以及反应过程中生成的沉积物等。这些成分不仅影响废催化剂的再生过程,还决定了其回收价值和可持续利用的潜力。

2.2 废催化剂的物理化学特性

废催化剂的物理化学特性对其再生效果具有重要影响,主要包括颗粒尺寸、比表面积、孔结构等因素。在催化剂的使用过程中,催化剂表面往往会受到积碳、结垢、沉积物等污染物的影响,导致其比表面积和孔体积的减少。这些变化直接影响催化剂的活性位点,进而降低催化剂的催化效率。因此,在废催化剂的再生过程中,必须通过物理或化学手段对催化剂表面进行清理和修复,以恢复其比表面积和孔结构,提升其催化活性。

此外,废催化剂中的金属活性位点在长期使用过程中可能会遭遇中毒或金属流失,导致催化性能显著下降。例如,催化剂表面的金属可能被硫化物、氯化物等中毒物质覆盖,从而失去原有的活性。再生过程中,需要采取合适的处理方法,如还原、酸碱清洗等,以去除中毒物质并恢复金属位点的活性。因此,废催化剂的物理化学特性是评估其再生效果的关键因素,直接关系到再生过程的成功与否。

2.3 废催化剂的环境问题

废催化剂的处理不当会对环境造成严重影响。许多废催化剂中含有大量的重金属元素,如铅、铬、镍等,这些金属元素在环境中具有较高的毒性,能够通过土壤、水源等途径进入生态系统,造成长时间的污染,影响植物、动物及人类的健康。如果这些废催化剂未经适当处理直接排放,将会导致严重的土壤污染和水质恶化,甚至可能导致生物链的破坏。此外,废催化剂中的有机物和有害气体也可能对大气环境产生不良影响。因此,废催化剂的资源化再生不仅是提高资源利用效率、减少浪费的必要途径,也是实现环境保护和绿色发展的关键。通过合理的再生技术,废催化剂中的贵金属和其他有用成分可以被有效回收,同时减少对环境的污染,促进可持续发展。废催化剂的科学处理和资源化再生是推动绿色化学工业和实现生态文明建设的基础。

3 甲醇合成废催化剂的资源化再生技术

废催化剂的再生技术是工业催化剂回收和资源循环利用的重要手段之一。随着催化剂使用过程中的逐渐衰退及其在多个工业领域中的广泛应用,废催化剂的处理与资源化再生技术显得尤为重要。不同类型的废催化剂,尤其是贵金属催化剂和其他金属催化剂,其成分和使用情况各异,因此再生方法需要根据催化剂的特性来选择。再生技术主要可分为物理法、化学法和生物法三大类,各种方法各有优缺点,且在实际应用中通常需要根据具体情况进行优化和组合。

3.1 物理再生技术

物理再生技术主要依靠物理手段去除废催化剂表面或

内部的沉积物和杂质,恢复催化剂的比表面积、孔结构和活性。物理方法通常较为简单、环保且成本较低,适用于处理表面污染较轻、无严重中毒的催化剂。常见的物理再生方法包括机械清洗、热处理和洗涤 [1]。

机械清洗通过超声波、气流、气泡等手段去除催化剂表面附着的积碳、杂质、油污或沉积物,从而恢复催化剂的活性位点。超声波清洗利用高频振动引起的空化效应,能够有效去除催化剂表面的积碳和沉积物。气流清洗则通过强力气流去除表面的杂质和颗粒,恢复催化剂的表面结构。该方法操作简单、成本较低,但只能清除表面污染物,对于催化剂内部的中毒和金属流失问题效果有限,且对于某些类型的催化剂(如高温下使用的催化剂)可能无法完全恢复其催化性能。

热处理通过高温对废催化剂进行处理,促进催化剂表面积碳、积垢的分解,从而恢复其部分催化活性。该方法简单有效,能够有效去除有机污染物和部分无机沉积物。然而,过高的温度可能导致催化剂中金属成分的流失或烧结,尤其是对于贵金属催化剂,热处理的高温环境可能使金属颗粒聚集,从而降低催化剂的活性。因此,热处理的温度需要严格控制,以防止催化剂的进一步劣化 [2]。

洗涤法通常利用酸、碱溶液来清洗废催化剂,以去除催化剂表面的无用沉积物。通过选择合适的溶剂(如稀酸、碱性溶液),可以去除一些金属污染和有机物,但对于某些金属元素的回收效果较差。洗涤法主要适用于去除催化剂表面或载体上的可溶性污染物,对于深层金属中毒或结构破坏的催化剂效果有限。

3.2 化学再生技术

化学再生技术通过化学反应去除催化剂表面的中毒物质或修复催化剂的活性位点,从而恢复催化剂的催化活性。化学再生通常应用于催化剂的深度再生,特别是那些受到金属中毒或复杂污染物污染的催化剂。

酸碱化学再生是最常见的再生方法之一。通过使用酸或碱溶液处理废催化剂,能够去除催化剂表面及内部的无机沉积物、金属中毒物质和有机污染物。酸碱处理能够有效清除常见的污染物(如金属中毒、硫化物等),但它可能导致催化剂金属的流失、载体的腐蚀和结构损坏。尤其对于贵金属催化剂,强酸或强碱可能破坏金属颗粒的稳定性,导致催化剂性能下降。

还原处理通过使用还原气体(如氢气、一氧化碳等)对废催化剂进行还原修复,恢复催化剂中的金属氧化物的催化活性。这种方法特别适用于含金属氧化物催化剂的再生,如铜、铂、钯等金属催化剂。还原气氛下,金属氧化物被还原为金属态,恢复其活性。铜催化剂在还原气氛中的修复效果较好,能显著提高催化剂的性能。然而,对于某些催化剂,如铂、钯等,过度还原可能导致催化剂表面颗粒的烧结,影响其稳定性 [3]。

氯化法通过使用氯化剂（如氯气、氯化铵等）将废催化剂中的金属离子转化为易溶解的氯化物，进而实现金属的回收和再生。氯化法对于贵金属催化剂特别有效，能够回收催化剂中的贵金属元素，具有较高的经济价值。此方法可应用于铂、钯等贵金属催化剂的回收，但需要严格控制氯化剂的使用量和反应条件，以避免过度氯化带来的副作用，如催化剂载体的腐蚀等。

3.3 生物再生技术

随着绿色环保技术的发展，生物再生技术逐渐受到广泛关注。生物再生技术利用微生物、真菌或其他生物体的生物降解和吸附能力，修复废催化剂中的有害物质，具有较高的环保性和较低的能耗。

生物降解法利用特定微生物的作用来降解废催化剂中的有机污染物。这些微生物能够在无害化的环境下将催化剂中的有机污染物转化为无害物质，减少二次污染。生物降解法的优点是环境友好，且能够有效降低能源消耗。但它的缺点是处理速度较慢，且只能应用于去除有机污染物，对于金属中毒等无机污染物的处理效果较差 [4]。

生物吸附法利用某些生物体（如藻类、真菌等）对废催化剂中的金属离子进行吸附，从而实现金属的回收和催化剂的再生。这种方法具有较强的选择性，能够针对特定金属离子进行吸附，且能耗较低，适合大规模的绿色处理。尽管生物吸附法具有很好的环保性，但它的效率依赖于吸附材料的选择，且对不同金属的吸附效果可能存在较大差异。

4 废催化剂资源化再生的挑战与发展方向

4.1 再生技术选择与优化

废催化剂种类多样、成分复杂，这决定了再生方法需依据催化剂特性来挑选。物理法简单环保，却仅适用于表面污染轻的催化剂，对深层污染效果欠佳；化学法能在短时间内有效去除有害物质，但涉及复杂化学反应，有二次污染风险；生物法作为新兴技术，环保性强，可处理速度和适用范围受限。所以，实际应用中要综合考量催化剂类型、成分、使用情况及再生效果需求，合理选择再生技术。同时，不断优化现有技术也至关重要，例如改进物理法

随着催化剂发展和新型再生技术涌现，综合利用多种

方法提高废催化剂再生效果是未来关键。先进的纳米技术或新型溶剂提取技术，为再生提供了新思路。结合物理、化学和生物再生方法，有望进一步提升再生效率和环保性。比如，先采用物理法去除催化剂表面大部分杂质，再用化学法深度处理深层污染，最后利用生物法对残留污染物进行分解，实现多层次、全方位的再生。这种综合利用方式能够充分发挥各方法优势，弥补单一方法的不足，推动废催化剂资源高效回收和再利用，促进资源循环利用产业发展。

4.3 绿色再生与贵金属回收

废催化剂再生过程中产生的废水、废气和固体废物处理，关乎环境保护成效。发展低能耗、低排放、低污染的绿色再生技术，是未来重要方向。优化再生技术既能提高再生效率，又能减少二次污染，推动绿色化学工业可持续发展。尤其对于贵金属催化剂（如铜、铂、钯等），其回收再利用具有重大经济和环境价值。贵金属成本高、稀缺性强，开发高效回收技术迫在眉睫。未来，采用吸附法、溶剂萃取法和电化学法等精细化分离技术，可提高贵金属回收率和纯度。通过精确控制分离条件，实现贵金属与其他杂质的高效分离，实现资源最大化利用，减少资源浪费，为可持续发展提供有力支撑。

5 结语

废催化剂的资源化再生不仅能够延长催化剂的使用寿命，提高资源利用效率，还能减少环境污染，具有显著的经济和环境效益。通过多种再生技术的不断发展和创新，未来废催化剂的回收利用将更加高效、绿色。随着技术的不断进步，废催化剂的资源化再生将成为化学工业可持续发展的重要组成部分。

参考文献

- [1] 惠武卫,郑珩,杜勇,等.甲醇合成催化剂失活典型案例剖析[J].低碳化学与化工,2024,49(08):138-142.
- [2] 江洋洋.前体元素含量及物相组成对甲醇合成催化剂性能的影响[J].石油化工,2024,53(07):921-928.
- [3] 庄颖.微反应器制备Cu-Zr甲醇合成催化剂[D].浙江大学,2024.
- [4] 武燕娟,张凡,雍晓静,等.两种工业甲醇合成催化剂失活原因对比分析[J].低碳化学与化工,2024,49(06):17-23.
- [5] 王敬,楚可嘉,申改燕.RK-05型甲醇合成催化剂的工业应用[J].煤化工,2024,52(01):27-29.