



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101480623 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200910009405.0

审查员 王祖鹁

(22) 申请日 2009.02.24

(73) 专利权人 江苏扬农化工集团有限公司

地址 225009 江苏省扬州市文峰路 39 号

专利权人 扬州福源化工科技有限公司

江苏瑞祥化工有限公司

(72) 发明人 丁克鸿 徐林 顾志强 于洋

茅爱梅 万保坡 汪洋 王海陶

邵波 胡敬 李明

(74) 专利代理机构 北京金富邦专利事务所有限

责任公司 11014

代理人 揭玉斌

(51) Int. Cl.

B01J 29/90 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种钛硅分子筛催化剂的再生方法

(57) 摘要

本发明提供一种由烯烃和过氧化氢制备环氧化物过程中用作钛硅分子筛的催化剂,其特征在于,先用少量甲醇溶剂洗涤或者不用甲醇溶剂洗涤,直接将反应后的催化剂滤饼通过蒸汽吹扫,将催化剂中少量吸附的有机物汽提出,然后在再生釜中通过边搅拌边缓慢滴加一定浓度的 H_2O_2 ,以氧化分解除去催化剂上和孔道内附着的有机物、低聚物,最后用少量甲醇或去离子水洗涤,以除去催化剂表面氧化生成的有机酸,再生后催化剂可循环套用于烯烃的环氧化反应,使环氧化反应活性平稳保持。

1. 一种由烯烃和过氧化氢制备环氧化物过程中用作钛硅分子筛催化剂的再生方法,其特征在于,包括下列步骤:(1) 甲醇洗涤 (2) 汽提 (3) 双氧水氧化 (4) 甲醇洗涤;

所述的步骤 (1) 是:环氧化反应后过滤的滤饼,在四口烧瓶中按照滤饼与甲醇的质量比滤饼:甲醇=1:1~15,加入甲醇,洗涤 60min~300min,使催化剂孔道中的低聚物和催化剂表面的有机物溶解于甲醇中,洗涤毕,降温过滤,甲醇液蒸发回收;

所述的步骤 (2) 是:过滤后滤饼加入四口烧瓶中,通入水蒸汽,汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物;

所述的步骤 (3) 是:用过氧化氢对催化剂进行氧化处理,除去催化剂上和孔道内附着的有机物;

所述的步骤 (4) 是:过滤后的滤饼加入四口烧瓶中,按照滤饼与甲醇的质量比 1:1~15,加入甲醇,洗涤 60min~300min,以除去催化剂表面氧化生成的有机酸。

2. 根据权利要求 1 催化剂的再生方法,其特征在于,步骤 (1) 和 (4) 中滤饼与甲醇的质量比为 1:1~4。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一催化剂的再生方法,其特征在于,所述的双氧水的浓度是 10%~70%。

4. 根据权利要求 1 催化剂的再生方法,其特征在于,双氧水氧化步骤中滤饼与 H_2O_2 质量比为 1:1~4,双氧水氧化的时间 1~4hr。

5. 根据权利要求 1 催化剂的再生方法,其特征在于,省去步骤 (1)。

6. 根据权利要求 1 或 5 催化剂的再生方法,其特征在于,将步骤 (4) 改为去离子水洗涤。

一种钛硅分子筛催化剂的再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含钛原子的（沸石）分子筛催化环氧化反应活性下降或失活后，催化剂再生的方法。

背景技术

[0002] 钛硅分子筛催化材料的出现，为研究高选择性的烃类氧化反应，开发环境友好工艺奠定了基础。钛硅分子筛（TS-1）催化剂颗粒小，一般只有 0.2 ~ 2 μ m，是一种准纳米级分子筛催化剂。钛硅分子筛对以双氧水参与的各种有机氧化反应具有独特的催化性能，产物选择性高，反应条件温和，环境友好，它可催化烯烃的环氧化、烷烃的部分氧化、醇类的氧化、苯酚及苯的羟基化以及环己酮的氧化等。目前，TS-1 催化剂的研究大多集中于其催化应用方面。TS-1 催化剂的失活是其催化烯烃的环氧化等工业化过程中的一个极为重要的课题，因此人们既要了解其失活原因，还要让失活的催化剂通过可靠的再生工艺使催化剂活性恢复。

[0003] Thiele 在 J. Mol. Catal. ,1997,117 :351 ~ 356 指出，在酸催化作用下，环氧丙烷与甘油单甲醚反应生成的低聚醚是导致 TS-1 失活的物种。

[0004] Clerci 等人在 J. Catal. 1990,129 :59 ~ 167 中提出了两种使催化活性再生的方法：一种方法是焙烧再生，即催化剂干燥后在 550 $^{\circ}$ C 下焙烧。另一种方法洗涤再生，即用溶剂在升温下洗涤来恢复催化剂活性，最好是用甲醇或环氧化反应所用的溶剂来洗涤。

[0005] 以上两个方案的不足之处在于：焙烧再生法的缺点是所处理的催化剂首先必须要先烘干，完全干燥，焙烧前后存在升温、降温，焙烧温度高，耗能较高；且催化剂焙烧、转移过程，固体粉尘较多，设备投资增加。洗涤再生如 CN101005893 提供的方法，溶剂洗涤用量大，是催化剂用量的至少 30 倍以上，洗涤再生是一个很慢的过程，通常比环氧化反应的时间还要长得多，约需要 24hr 左右，且低聚物和微量高聚物很难通过溶剂洗涤的方法完全洗涤彻底，造成随着催化剂的不断套用和洗涤再生频次的增加，催化剂的寿命也会逐渐衰减，最终仍需要焙烧再生。

[0006] CN1921938 公开了一种缓冲剂存在下使催化剂再生的步骤：在至少 250 $^{\circ}$ C 下在含氧的气体流存在下加热该用过的催化剂，随后在至少 20 $^{\circ}$ C 下在含氢的气体流存在下还原，制得再活化的催化剂。该再生过程温度虽然比高温焙烧方法有所下降，但是达到至少 250 $^{\circ}$ C，仍然较高，适用于催化剂成型颗粒再生，否则微米级粉末状固体催化剂在转移过程、250 $^{\circ}$ C 含氧气流下焙烧易导致固体粉尘较多，催化剂易损失。

[0007] CN101237928 公开了一种使含钛分子筛催化剂再生的方法。通过使用包含过氧化氢水溶液和醇的混合溶剂进行简单处理而使用于烯烃环氧化的含钛分子筛催化剂再生的方法。当催化活性下降的催化剂再生之后，再生的催化剂的活性与新催化剂的活性相同，并且能长时间保持稳定。

[0008] 但是仍存在下列问题：

[0009] ①在间歇反应器中，再生过程为洗涤过程，洗涤温度较高 120 ~ 150 $^{\circ}$ C，压力在 5 ~

30 个大气压,由于加压再生,双氧水分解会使再生存在安全隐患。

[0010] ②在连续化反应器中,反应完成后,不需要从反应器中取出催化剂来进行再生处理,使包含过氧化氢水溶液和醇的混合溶液以一定速率通过连续反应器中的催化剂床,当再生过程完成后,使醇或水在反应器中流动,从而再次清洗催化剂,该过程如果工业化放大,大量的一定浓度双氧水通过催化剂床在 25 ~ 200℃洗涤,较高温度下存在双氧水分解的危险而易导致爆炸的可能,同时再生过程甲醇用量大,再生时间较长。

发明内容

[0011] 本发明的目的就是要克服上述再生存在问题,在烃类氧化反应结束后,提供一种对失活的催化剂进行稳定、可靠、易操作、再生时间短且安全性能好的再生方法。

[0012] 本发明提供的方法,可以先用少量甲醇溶剂洗涤或者也可不用甲醇溶剂洗涤,直接将反应后的催化剂滤饼通过蒸汽吹扫,将催化剂中少量吸附的有机物汽提出,然后在再生釜中通过边搅拌边缓慢滴加一定浓度的 H_2O_2 ,以氧化分解除去催化剂上和孔道内附着的有机物、低聚物,而不是用低浓度的 H_2O_2 长时间加压洗涤或甲醇与水混合物洗涤,安全性能好,再生时间短,催化剂再生效果好。

[0013] 本发明提供的催化剂再生工艺:甲醇洗涤→汽提→双氧水氧化→甲醇洗涤。再生操作步骤如下:

[0014] (1) 环氧化反应后过滤的滤饼(湿催化剂)含固量 50 ~ 60%左右,在四口烧瓶中按照下列比例加入甲醇,滤饼与甲醇的质量比 1 : 1 ~ 15,优选 1 : 1 ~ 8,更优选 1 : 1 ~ 4。搅拌升温至 65℃左右,洗涤 60min ~ 300min,使催化剂孔道中的低聚物和催化剂表面的有机物溶解于甲醇中,然后降温过滤,甲醇液蒸发回收。

[0015] (2) 过滤后滤饼加入四口烧瓶中,通入水蒸气,汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物,直至气 / 液温均达到 100℃。

[0016] (3) 汽提后催化剂浆液从 100℃降温至 80 ~ 90℃,边搅拌边用滴加漏斗缓慢滴加 10% ~ 70% H_2O_2 ,以氧化分解除去催化剂上和孔道内附着的有机物、低聚物,滤饼与 H_2O_2 的质量比 1 : 1 ~ 4,滴加完毕,保温搅拌 1 ~ 4hr,使浆液中的 H_2O_2 完全氧化反应、然后降温过滤。

[0017] (4) 过滤后滤饼加入四口烧瓶中,甲醇加入量和操作同步骤 (1),以除去催化剂表面氧化生成的有机酸,然后将滤饼套用于环氧化反应。

[0018] 本发明的催化剂再生工艺方案也可进一步简化为:汽提→双氧水氧化→甲醇或去离子水洗涤。再生操作步骤如下:

[0019] (1) 环氧化反应后过滤的滤饼(湿催化剂)含固量 50 ~ 60%左右,滤饼加入四口烧瓶中,通入水蒸气汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物,直至气 / 液温均达到 100℃。

[0020] (2) 汽提后催化剂浆液从 100℃降温至 80 ~ 90℃,边搅拌边缓慢滴加 10% ~ 70% 的 H_2O_2 ,以氧化分解除去催化剂上和孔道内附着的有机物、低聚物,滤饼 : H_2O_2 = 1 : 1 ~ 4(质量比),滴加完毕,保温搅拌 1 ~ 4hr,使浆液中的 H_2O_2 完全氧化分解,然后降温过滤。

[0021] (3) 过滤后滤饼加入少量甲醇或去离子水洗涤,洗涤 60min ~ 300min,以除去催化剂表面氧化生成的有机酸,然后将滤饼套用于环氧化反应。

[0022] 当用甲醇洗涤时,滤饼与甲醇的质量比 1 : 1 ~ 15, 优选 1 : 1 ~ 8, 更优选 1 : 1 ~ 4。

[0023] 上述催化剂再生工艺之前,也可将催化剂滤饼用去离子水先洗涤,回收其中的环氧氯丙烷。

[0024] 本发明的催化剂再生方法,可以不用醇溶剂洗涤,再生过程减少溶剂的消耗,再生成本低。

[0025] 本发明的催化剂再生方法,与已知的溶剂洗涤再生催化剂的技术相比,具有稳定、可靠和明显优异的再生效果,催化剂活性完全恢复。

[0026] 本发明的催化剂再生方法,与已知的焙烧再生催化剂技术方法相比,具有设备投资小、易操作、能耗低,并且再生过程催化剂无需干燥,滤饼即可回到环氧化反应中。

[0027] 本发明的催化剂再生方法,在再生釜中常压搅拌滴加双氧水,过程中有少量氧气释放从冷凝器中排向大气,安全性好。

[0028] 本发明的催化剂再生方法,再生时间短,双氧水氧化时间只要 1 ~ 4hr,适合于工业化大规模催化剂间歇再生或连续化再生。

[0029] 按照本发明的方法,再生的催化剂与反应后未再生的催化剂直接套用相比,经过再生,可使由烯烃和过氧化氢制备环氧化物的过程保持稳定的高活性和高选择性。

[0030] 按照本发明的方法,催化剂再生过程可以将反应系统中催化剂全部再生后再投入环氧化反应系统或部分采出再生、部分补加再生后催化剂,再投入环氧化反应系统。

具体实施方式

[0031] 实施例 1 :

[0032] 催化剂再生工艺:甲醇洗涤→汽提→双氧水氧化→甲醇洗涤。再生操作步骤如下:

[0033] (1) 环氧化反应后过滤的滤饼 18g(湿催化剂)含固量 50 ~ 60%左右,在四口烧瓶中加入甲醇 36g,搅拌升温至 65℃左右,洗涤 60min,使催化剂孔道中的低聚物和催化剂表面的有机物溶解于甲醇中,回流毕,降温过滤,甲醇液蒸发回收。

[0034] (2) 过滤后滤饼 18g 加入四口烧瓶中,通入水蒸气汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物,直至气/液温均达到 100℃。

[0035] (3) 汽提后催化剂浆液(含固量约 33%)从 100℃降温至 80 ~ 90℃,边搅拌边用滴加漏斗缓慢滴加 21.6g 35% H₂O₂,滤饼: H₂O₂ = 1 : 1.2(质量比),以分解除去催化剂上附着的有机物,滴加毕,90℃保温搅拌 1 ~ 4hr,使浆液中的 H₂O₂ 完全氧化分解,然后降温过滤。

[0036] (4) 过滤后滤饼加入四口烧瓶中,甲醇加入量和操作同步骤(1),经过再生后滤饼套用于环氧化反应。

[0037] 环氧化反应活性验证实验:500mL 四口烧瓶配置机械搅拌、温度计和冷凝管,向烧瓶中加入 10g 再生后的催化剂、128g 甲醇、154g 氯丙烯(AC),开搅拌, n_{AC} : n_{MA} : n_{H₂O₂} = 2 : 4 : 1,再滴加入 97g 35% H₂O₂ 升温至回流反应 1 ~ 1.5hr,反应控制在 pH = 4 ~ 6; 反应毕,静置降温 ≤ 15℃,分层,催化剂悬浮在水层中,上水层混浊,下油层较清。将水层和其中的催化剂一起过滤,滤饼套用于下批反应。油层、水层取样采用气相色谱分析环氧氯丙

烷 (ECH), 环氧化反应杂质主要为缩水甘油甲醚、甘油单甲醚、3-氯-1,2-丙二醇、1,3-二氯丙醇和甘油甲醚的低缩聚物等。

[0038]

催化剂 套用批数	1	2	3	4	5	6
双氧水 转化率 /%	99.6	98.6	99.7	98.9	99.0	99.4
油层 ECH 选择性 /%	98.6	98.5	98.5	98.2	98.6	98.6
水层 ECH 选择性 /%	87.9	87.2	90.2	88.2	89.8	90.6

[0039] [0039] 实施例 2 :

[0040] 将催化剂滤饼用去离子水先洗涤,回收其中的 ECH。然后经过催化剂再生工艺:汽提→双氧水氧化→甲醇洗涤。滤饼:双氧水=1:1(质量比)。水洗后操作步骤同实施例 1。不同之处在于,氧化前将催化剂浆料含固量由 33%稀释到 10~15%,即汽提后催化剂的浓度 10~15%,再滴加 35%双氧水氧化,有利于氧化过程的浆料流动性。

[0041] 环氧化反应活性验证实验同实施例 1。

[0042]

催化剂 套用批数	1	2	3	4	5	6	7
双氧水 转化率 %	99.7	98.9	99.7	98.5	99.5	98.0	99.6
油层 ECH 选择性 /%	98.2	98.3	98.5	98.2	98.4	98.3	98.6
水层 ECH 选择性 /%	87.1	86.7	87.6	86.0	89.9	85.1	83.7

[0043] 实施例 3 :

[0044] 将催化剂滤饼用去离子水先洗涤,回收其中的 ECH。然后经过催化剂再生工艺:汽提→稀双氧水氧化→甲醇洗涤。滤饼:双氧水=1:1.75(质量比)。操作步骤同实施例 1。

[0045] 不同之处在于,双氧水的浓度为 10~15%。

[0046] 环氧化反应活性验证实验同实施例 1。

[0047]

催化剂 套用批数	1	2	3	4	5	6	7	8
双氧水 转化率 /%	99.8	98.2	98.8	98.5	98.5	98.6	99.6	98.9
油层 ECH 选择性 /%	98.2	98.4	98.3	98.2	98.4	98.3	98.5	99.0
水层 ECH 选择性 /%	86.9	88.5	86.3	84.9	86.5	85.0	86.5	88.6

[0048] 实施例 4 :

[0049] 将催化剂滤饼用去离子水先洗涤,回收其中的 ECH。然后经过催化剂再生工艺:汽提→稀双氧水氧化→甲醇洗涤。滤饼:双氧水=1:1.75(质量比)。催化剂再生方法同实施例 1。不同之处在于,双氧水的浓度为 10~15%,汽提后催化剂浆料浓度稀释到 10~15%。环氧化反应活性验证实验同实施例 1。

[0050]

催化剂套用 批数	1	2	3	4	5	6	7
双氧水转化 率 /%	99.5	99.1	99.8	98.7	99.6	98.0	99.6
油层 ECH 选择性 /%	98.0	97.8	98.3	98.0	98.5	98.5	98
水层 ECH 选择性 /%	84.8	83.8	82.1	82.6	86.8	83.4	83.6

[0051] 实施例 5 :

[0052] 催化剂再生工艺:汽提→双氧水氧化→甲醇洗涤。再生操作步骤如下:

[0053] (1) 环氧化反应后过滤的滤饼 18g(湿催化剂)含固量 50~60%左右,加入四口

烧瓶中,通入水蒸气,汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物,终点直至气/液温均达到 100℃。

[0054] (2) 汽提后催化剂浆液(含固量约 33%)从 100℃降温至 80~90℃,边搅拌边用滴加漏斗缓慢滴加 18g35% H_2O_2 ,以分解除去催化剂上附着的有机物,滤饼: H_2O_2 = 1 : 1(质量比),滴加毕,90℃保温搅拌 1~4hr,使浆液中的 H_2O_2 完全氧化分解,然后降温过滤。

[0055] (3) 过滤后滤饼加入四口烧瓶中,再加入甲醇 36g,搅拌升温至 65℃左右,洗涤 60min,降温过滤,甲醇液蒸发回收,经过再生后滤饼套用于环氧化反应。

[0056] 环氧化反应活性验证实验同实施例 1。

[0057]

催化剂 套用批数	1	2	3	4	5	6	7	8
双氧水 转化率 /%	99.2	98.2	99.5	98.3	98.7	98.6	99.5	98.3
油层 ECH 选择性 /%	98.3	98.6	98.3	98.5	98.7	98.6	98.8	98.2
水层 ECH 选择性 /%	88.1	88.6	82.0	89.0	89.5	85.3	89.2	87.3

[0058] 实施例 6 :

[0059] 催化剂再生工艺:汽提→双氧水氧化→去离子水洗涤。再生操作步骤如下:

[0060] (1) 环氧化反应后过滤的滤饼 18g(湿催化剂)含固量 50~60%左右,加入四口烧瓶中,通入水蒸气汽提出少许油,除去催化剂浆料中夹带和溶解的有机物,终点直至气/液温均达到 100℃。

[0061] (2) 汽提后催化剂浆液(含固量约 33%)从 100℃降温至 80~90℃,边搅拌边用滴加漏斗缓慢滴加 18g35% H_2O_2 ,以分解除去催化剂上附着的有机物,滤饼: H_2O_2 = 1 : 1(质量比),滴加毕,90℃保温搅拌 1~4hr,使浆液中的 H_2O_2 完全氧化分解,然后降温过滤。

[0062] (3) 过滤后滤饼加入去离子水洗涤,以除去催化剂表面被氧化的有机酸,然后将再生后滤饼套用于环氧化反应。

[0063] 环氧化反应活性验证实验同实施例 1。

[0064]

催化剂 套用批数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
双氧水 转化率 /%	99.8	99.5	99.9	96.6	99.5	98.4	99.6	98.8	99.6
油层 ECH 选择性 /%	97.7	97.5	98.1	97.8	97.6	98.3	97.7	98.4	99.7
水层 ECH 选择性 /%	89.4	88.6	86.4	86.0	88.2	84.3	86.7	87.0	86.0