

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 23/94

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95116599.2

[45]授权公告日 2000年2月2日

[11]授权公告号 CN 1048919C

[22]申请日 1995.10.27 [24]颁证日 2000.1.22
[21]申请号 95116599.2
[73]专利权人 中国石油化工集团公司北京化工研究院
地址 100013 北京市 1442 信箱
[72]发明人 王荣华 张 文
[56]参考文献
CN1051683A 1991. 5. 29 B01J23/72
DE4200006 1992. 10. 2 B01J23/31
JP88-137755 1988. 6. 9 B01J23/88
US-A-4311611 1982. 1. 19 B01J23/92
审查员 刘克宽

[74]专利代理机构 北京思创专利事务所
代理人 范桂荣

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种淤浆床反应由甲醛和乙炔合成 1,4-丁炔二醇用催化剂的再生方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于淤浆床反应由甲醛和乙炔合成 1,4-丁炔二醇用催化剂的再生方法,其是将废催化剂和强氧化剂在液相中进行氧化反应,然后进行分离、干燥后得到再生的催化剂,该方法解决了处理易分解、爆炸的炔铜催化剂的安全问题,处理过程简单、方便,产品回收率高,再生所得的催化剂具有与原催化剂相同的催化性能,降低了淤浆床法合成 1,4-丁炔二醇的生产成本,减少了对环境的污染。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种淤浆床反应合成1,4-丁炔二醇所用的催化剂的再生方法,其特征在于,它包括以下几个步骤:

(1) 将废铜铋催化剂与强氧化剂在液相中进行氧化反应;其中所述的氧化反应分两步进行,第一步反应温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $10\sim 50$ 分钟;第二步反应温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 108^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $20\sim 60$ 分钟;所述的废催化剂与强氧化剂按氯计的次氯酸钠的重量比为 $1: 0.5\sim 1: 5.0$;

(2) 将反应得到的混合物进行固液分离,得到固体物;

(3) 将步骤(2)所得的固体物进行水洗,干燥后得到再生的用于合成1,4-丁炔二醇的催化剂。

2、根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的强氧化剂次氯酸钠为 $1\sim 13.5\%$ 的水溶液,其中含有 $0.1\sim 20\%$ 的氢氧化钠。

3、根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的强氧化剂次氯酸钠的水溶液中含有 $1\sim 15\%$ 的氢氧化钠。

4、根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的强氧化剂次氯酸钠的水溶液中含有 $2\sim 3\%$ 的氢氧化钠。

5、根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的废铜铋催化剂与强氧化剂按氯计的次氯酸钠的重量比为 $1: 2.0\sim 1: 4.5$ 。

6、根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的废铜铋催化剂与强氧化剂按氯计的次氯酸钠的重量比为 $1: 3.0\sim 1: 4.0$ 。

一种淤浆床反应由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇 用催化剂的再生方法

本发明涉及一种催化剂的再生方法，更具体地说，涉及一种用于淤浆床反应由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇用催化剂的再生方法。

利用甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇可以采用Reppé法滴流床、悬浮床和淤浆床等工艺。由于淤浆床工艺具有合成反应速度快、压力低、操作安全、催化剂更换方便等优点，目前已成为合成1,4-丁炔二醇的主要方法之一。

淤浆床法合成1,4-丁炔二醇大多使用铜铋催化剂。此类催化剂中的主要组份氧化铜，与甲醛和乙炔反应生成炔铜络合物，对甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇起催化作用，而其中的氧化铋组分的主要作用则是抑制反应过程中产生的乙炔聚合副反应。上述催化剂在生产过程中由于受到原料中杂质、操作条件和副产物乙炔聚合物的影响，其催化性能会逐渐降低。为了保持高的催化活性和稳定的生产，必须定期更换或随时补加催化剂，因此会产生大量的废催化剂，这种废催化剂中含有大量的很不稳定的，遇热、磨擦或撞击发生分解爆炸的炔铜化合物，给处理和回收利用催化剂带来很大的困难。

通常是将含炔铜的废催化剂采取地下深埋的方法进行处理，此种方法不仅造成了大量的有色金属铜和铋的浪费，而且也会对环境造成比较严重的污染。

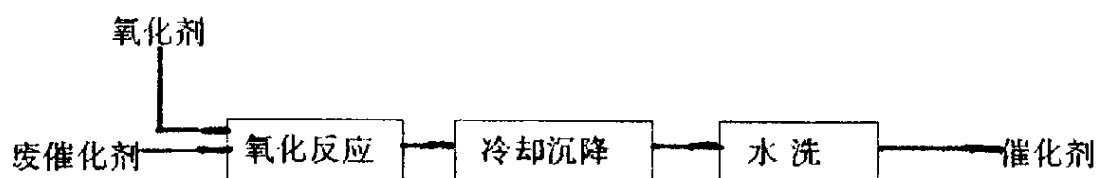
许多专家学者都在寻找切实可行的回收方法，来解决废炔铜催化剂的出路问题。例如冶炼法，主要是回收催化剂中的金属铜和铋，但该方法危险性较大，而且技术比较复杂，实际应用难度较大。又例如酸解法，是利用强酸和炔铜化合物作用生成盐后，再重新制备新的催化剂，但此法回收过程长，消耗大量的强酸，而且回收费用很高。迄今为止，还未看到有将这种废催化剂再生，重新使用的技术。

美国专利US4,311,611公布了一种氧化法回收催化剂的方法，该催化剂是一种含有铁、铋、铜、钴、镍、镁等金属的氧化物，主要用于烃的氧化、氨氧化和氧化脱氢等工艺上。此法是利用 H_2O_2 作为氧化剂，与废催化剂作用，然后再经过滤、干燥、煅烧等步骤，使废催化剂得到再生。但此专利中并未给出本发明所述含有易爆炔铜化合物的废铜铋催化剂的再生方法。

本发明的目的就是为了克服上述现有技术中存在的缺陷，提出一种用于淤浆床反应由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇用催化剂的再生方法。

本发明人经过多年研究，提出了一种用于淤浆床反应由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇废铜铋催化剂的再生方法。

本发明的目的是按照以下流程来实现的：



将废催化剂和强氧化剂在液相中进行氧化反应，然后进行固液分离，将得到的固体物质进行水洗以除去水溶性杂质，干燥后得到黑色粉末固体，即是铜和铋的氧化物，也即是得到再生的用于合成1,4-丁炔二醇的催化剂。

用于淤浆床反应由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇反应的催化剂为氧化铜和氧化铋的混合物，铜和铋之间的重量比为100: 1 ~ 100: 40，一般无载体存在。用于淤浆床反应后，催化剂中的氧化铜与甲醛和乙炔反应生成炔铜络合物，对合成1,4-丁炔二醇反应起催化作用。在上述方法中，失活催化剂中的炔铜络合物与强氧化剂反应生成氧化铜，使催化剂得到了再生。

氧化反应是整个再生过程的关键，它的好坏直接影响催化剂的性能，其主要是氧化剂的性能、氧化剂用量、反应温度和反应时间的影响。

上述的废催化剂为由甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇用于淤浆床反应后失活的催化剂。

上述的强氧化剂可以选自过氧化氢，高氯酸，高氯酸盐，氯酸，氯酸盐，次氯酸，次氯酸盐中的一种或它们的混合物；较好为次氯酸盐；最佳为次氯酸的钠盐。其中废催化剂与次氯酸钠（以Cl计）物料重量之比在1: 0.5 ~ 1: 5.0范围之内；1: 2.0 ~ 1: 4.5较为合适；1: 3.0 ~ 1: 4.0为最好。

上述的次氯酸的钠盐为1 ~ 13.5%的水溶液，其中加入一定量的氢氧化钠，使溶液呈碱性，有利于氧化反应，氢氧化钠的加入量为溶液的0.1 ~ 20%，较好为1 ~ 15%，最好为2 ~ 3%。

上述的氧化反应分两步进行，第一步反应温度为30℃ ~ 90℃，反应时间10 ~ 50分钟，最好为20 ~ 30分钟；第二步反应温度为100℃ ~ 108℃，反应时间为20 ~ 60分钟，最好为30 ~ 40分钟。其中第一步反应温度由滴加氧化剂的速度来进行控制。

本发明具有以下优点：

(1) 在本发明中由于氧化反应是在液相中进行，所以解决了处理易分解、爆炸的炔铜催化剂的安全问题；

(2) 本发明所使用的强氧化剂简单易得，产品回收率高，处理过程简单、方便。

(3) 本发明再生所得的催化剂具有与原催化剂相同的催化性能，降低了淤浆床法合成1,4-丁炔二醇的生产成本，减少了对环境的污染。

实施例:

实例1: 将含铜42.16%和铋5.85%的废催化剂55.0克，放入一个3000毫升的烧杯内，在搅拌的情况下向烧杯内滴加2280.0克(含[Cl]12.41%，NaOH2.64%)的次氯酸钠溶液，在温度为50~70℃下，20分钟内加完；在搅拌下于100~108℃煮沸30分钟，冷却后分出固体进行水洗，烘干后得到黑色固体催化剂(氧化态)31.9337克，其中铜70.986%，铋9.9%，以金属计回收率为97.83%。

实例2: 在带有搅拌和冷凝器的500毫升玻璃三口瓶中，加入含铜42.3%和铋6.3%的废催化剂10.0克，在50~60℃滴加400.0克(含[Cl]12.41%，NaOH2.64%)的次氯酸钠溶液，20分钟内加完；在搅拌下于107℃继续反应30分钟，测定反应产物中炔铜络合物的含量为0，溶液中铜损失为0.41%。在同样条件下，只将加料时的温度改为90~95℃，溶液中铜损失为0.27%。

实例3: 与例2相同的条件，只改变配料比(炔铜/[Cl])为1:2.48和1:4.96，前者有炔铜存在和酸不溶物，溶液中铜损失为0.68%，而后者无炔铜存在和酸不溶物，溶液中铜损失为0.34%。

实例4: 与例2相同的条件，配料比(炔铜/[Cl])为1:4.96，改变次氯酸钠浓度，次氯酸钠[Cl]分别为12.41%和5.76%，反应后无炔铜存在和酸不溶物，溶液中铜损失分别为0.34%和0.48%。

实例5: 与例2相同的条件，配料比(炔铜/[Cl])为1:4.96，改变次氯酸钠溶液中NaOH的含量分别为0.28%，0.78%和3.84%，

反应后无炔铜存在和酸不溶物，溶液中铜损失分别为0.48%，0.34%和0.12%。

实例6：将实例1所得的再生催化剂用于甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇的淤浆床反应，反应条件为：90℃、常压下，反应7小时，原料甲醛溶液/催化剂为9：1（重量比），甲醛溶液的浓度为35.84wt%。反应结果为：甲醛的转化率：88.52%，时空收率14.42g/g.d，选择性97.42%。

实例7：将新催化剂用于甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇的淤浆床反应，反应条件同实例6，反应结果为：甲醛的转化率：90.0%，时空收率14.22g/g.d，选择性96.60%。

由实例6和实例7的试验数据的比较可以看出，利用再生的催化剂用于甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇的淤浆床反应，可得到与新催化剂相同的反应结果。