



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108927203 B

(45) 授权公告日 2021.04.23

(21) 申请号 201811187476.5

(22) 申请日 2018.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108927203 A

(43) 申请公布日 2018.12.04

(73) 专利权人 南京膜材料产业技术研究院有限  
公司

地址 211800 江苏省南京市浦口区园思路1  
号

专利权人 南京工业大学

(72) 发明人 陈日志 屈正炎 郭百涛 邢卫红

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所  
(普通合伙) 32249

代理人 冯慧

(51) Int.Cl.

B01J 27/28 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 38/58 (2006.01)

B01J 38/48 (2006.01)

B01J 38/52 (2006.01)

审查员 权桂英

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法

(57) 摘要

本发明涉及一种苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法。Pd@CN催化剂催化苯酚加氢后,通过过滤回收催化剂,置于反应釜中,加入溶剂,在一定条件下洗涤以再生催化剂,再次过滤后进行下一次套用实验。该再生方法可以有效地对失活催化剂进行再生,实现催化剂的循环使用,降低催化剂使用量,提高过程的经济性,为苯酚加氢制环己酮绿色生产工艺提供保证。

1. 一种苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法,其具体步骤为:

步骤一:将苯酚加氢反应后的反应液和Pd@CN催化剂的混合物进行过滤分离,回收催化剂;

步骤二:将步骤一得到的Pd@CN催化剂放置于反应釜中,加入一定量溶剂,对反应釜进行密封,使用压缩气体氢气置换5次;

步骤三:将步骤二得到的Pd@CN催化剂在一定的温度、一定氢气压力、一定搅拌速率下洗涤一定时间;其中温度为80-140 °C,氢气压力为0.1-1.5 MPa,搅拌速率为100-500 rpm,时间为30-90 min;

步骤四:将步骤三处理后的催化剂过滤回收。

2. 根据专利要求1所述的苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法,其特征在于,步骤二中清洗溶剂为环己烷、水或乙醇。

## 一种苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种Pd@CN催化剂的再生方法,尤其涉及高浓度苯酚加氢过程中Pd@CN催化剂的再生方法,属于催化技术领域。

### 背景技术

[0002] 环己酮的下游产品己内酰胺和己二酸是合成尼龙6及尼龙66的重要中间体。工业上环己酮的主要生产工艺为环己烷氧化法,但是该方法存在副产物多,含酸废水较多,环境污染较大的问题。近年来,苯酚一步加氢制环己酮由于其工艺流程短,原子利用率高等优点备受关注。

[0003] 专利(公开号104402687A)将Pd@CN催化剂应用于苯酚加氢,开发了一种新型的苯酚加氢工艺,但是该工艺中苯酚浓度较低,在工业化过程中经济效益过低。专利(公开号106861741A)提高了苯酚浓度,研究了10%苯酚浓度下,以水为溶剂时苯酚加氢过程,开发了一种苯酚加氢催化剂的后处理方法,该方法能够解决水体系中10%苯酚浓度下Pd@CN催化剂的失活,但是随着苯酚浓度继续提高,水体系已不再适用于苯酚加氢过程。研究表明高浓度苯酚加氢过程在溶剂环己烷中表现出更加优异的催化活性,但是不可避免地出现了催化剂的失活现象,主要是由于高浓度苯酚加氢过程中有机物浓度过高,有机物更容易堵塞催化剂孔道(大部分微孔)、覆盖活性位点,限制传质。因此一种行之有效的Pd@CN催化剂再生方法的开发成为苯酚加氢工业化过程中迫切需要解决的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是开发一种Pd@CN催化剂的再生方法。该方法能够保证Pd@CN催化剂活性的恢复和循环利用,降低生产成本,节约资源,为苯酚一步加氢工业化提供保证。

[0005] 本发明的技术方案为:一种苯酚加氢Pd@CN催化剂的再生方法,其具体步骤为:

[0006] 步骤一:将苯酚加氢反应后的反应液和Pd@CN催化剂混合物进行过滤分离回收催化剂。

[0007] 步骤二:将步骤一得到的Pd@CN催化剂放置于反应釜中,加入一定量溶剂,对反应釜进行密封,使用压缩气体置换5次。

[0008] 步骤三:将步骤二得到的Pd@CN在一定的温度、一定氢气压力、一定搅拌速率下洗涤一定时间。

[0009] 步骤四:将步骤三处理后的催化剂过滤回收。

[0010] 优选步骤二中所述的清洗溶剂为环己烷、水或乙醇。

[0011] 优选步骤二中所述的气体为氢气、氮气或氩气。

[0012] 优选步骤三中所述再生条件为温度80-140 °C,氢气压力0.1-1.5 MPa,搅拌速率100-500 rpm,时间30-90 min。

[0013] 本发明采用苯酚加氢制环己酮评价通过该再生方法处理后的Pd@CN催化剂的催化性能。具体过程如下:

[0014] 称取200 g苯酚和600 mL环己烷配制成约30%的苯酚-环己烷体系,称取6.4 g Pd@CN催化剂先后加入釜中。密封,检漏,氢气置换5次,升温,开启搅拌混合物料。待温度达到140 °C后,调节氢气压力至0.5 MPa,调节搅拌转速至500 rpm,反应开始。2 h后,停止反应,对体系进行降温,排出气体,对反应混合物进行过滤处理,分析液相组成,得到苯酚转化率和环己酮选择性。将过滤后的催化剂进行再生处理后重复上述步骤,检验其活性变化。

[0015] 有益效果:

[0016] 1. 本发明中再生方法处理后的Pd@CN催化剂能够恢复到新鲜催化剂的催化性能,多次套用实验性能基本稳定。

[0017] 2. 本发明通过改变釜内再生条件,包括清洗液种类、气体种类、气体压力、清洗温度、搅拌速率和清洗时间,从而去除催化剂孔道内吸附的有机物,进而恢复催化剂的催化活性。

### 附图说明

[0018] 图1为对比例中Pd@CN催化剂反应后未经处理,直接进行套用实验,催化活性随套用次数的变化情况。

[0019] 图2为实施例1中通过该再生方法处理的Pd@CN催化剂催化性能随套用次数的变化情况。

### 具体实施方式

[0020] 下面通过比较对比例及实施例具体说明本发明中再生方法对Pd@CN催化剂催化性能的影响,下列实施例仅用于说明本发明,并不用来限定本发明的实施范围。

[0021] 对比例

[0022] 将苯酚加氢反应后的混合物过滤得到固体Pd@CN催化剂,回收的催化剂

[0023] 直接进行下一次苯酚加氢实验,重复套用10次。性能变化如图1所示,苯酚转化率从85%下降至60%,显示出较为明显的失活现象。

[0024] 实施例1

[0025] 将Pd@CN催化剂催化苯酚加氢反应后的混合物进行过滤分离回收催化剂,将回收的催化剂放置于反应釜中,加入一定量环己烷,对反应釜进行密封,使用氢气置换5次。在110 °C、0.5 MPa、500 rpm下洗涤60 min。催化剂过滤回收后进入下一次苯酚加氢活性测试实验,共套用10次。Pd@CN催化剂催化性能变化情况如图2所示。苯酚转化率和选择性基本不变,表现出较好的稳定性。

[0026] 实施例2

[0027] 将Pd@CN催化剂催化苯酚加氢反应后的混合物进行过滤分离回收催化剂,将回收的催化剂放置于反应釜中,加入一定量水,对反应釜进行密封,使用氮气置换5次。在80 °C、0.1 MPa、100 rpm下洗涤30 min。催化剂过滤回收后进入下一次苯酚加氢活性测试实验,共套用10次。结果显示环己酮选择性基本不变,苯酚转化率下降约15%。

[0028] 实施例3

[0029] 将Pd@CN催化剂催化苯酚加氢反应后的混合物进行过滤分离回收催化剂,将回收的催化剂放置于反应釜中,加入一定量乙醇,对反应釜进行密封,使用氩气置换5次。在140

°C、1.5 MPa、300 rpm下洗涤90 min。催化剂过滤回收后进入下一次苯酚加氢活性测试实验,共套用10次。结果显示环己酮选择性基本不变,苯酚转化率下降约25%。

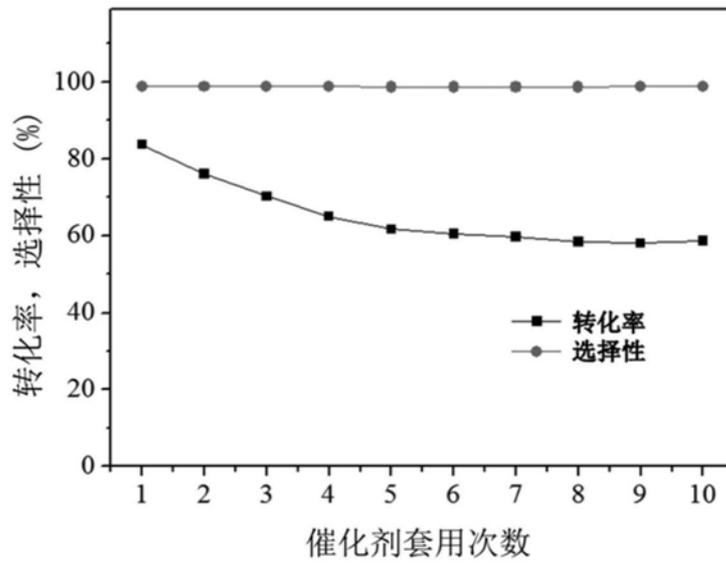


图1

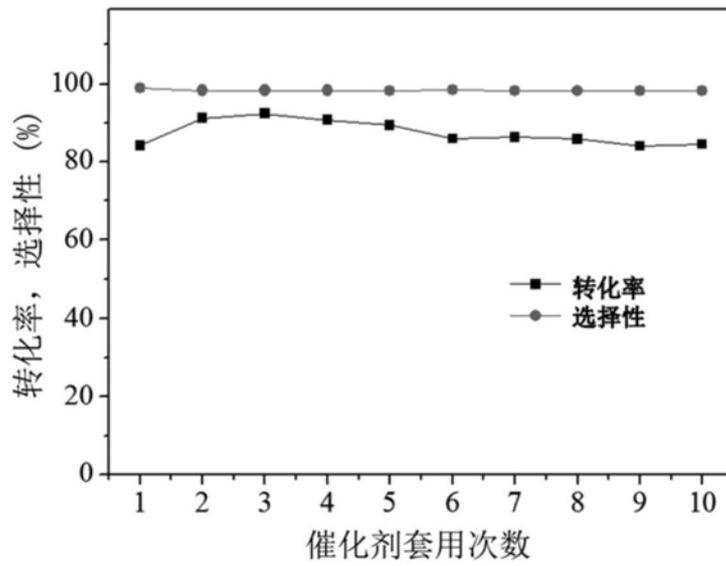


图2