

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 23/96

B01J 38/48

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119103.6

[45]授权公告日 2001年3月21日

[11]授权公告号 CN 1063354C

[22]申请日 1994.12.15 [24]颁证日 2000.12.29

[21]申请号 94119103.6

[30]优先权

[32]1993.12.22 [33]JP [31]324275/1993

[73]专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 铃木敏之

[56]参考文献

JP1159059 1988. 6. 22 B01J23/96

JP51074997 1976. 6. 29 B01J23/96

JP53039283 1978. 4. 11 B01J23/96

US4072628 1978. 2. 7 B01J23/96

US4072639 1978. 2. 7 B01J23/96

昭 56 - 24580 1981. 6. 6 B01J23/96

审查员 沙开清

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

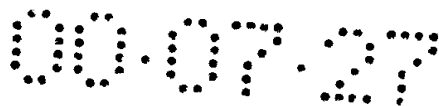
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 钨系催化剂的再生方法

[57]摘要

一种由如下方法制得的钨系再生催化剂:对在有水及金属盐的存在下,液相中部分氢化单环芳香烃以制取环烯烃时所用的钨系催化剂作水洗,直至该催化剂浸于30倍量的水中,混合1小时后,水中的金属离子浓度在100ppm以下。本发明的再生催化剂以较已往的方法更高的再生率再生,对工业化地进行单环芳香烃的部分还原反应极为有用。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种钌系催化剂的再生方法, 其特征在于: 对在有水及金属盐的存在下, 在液相中部分氢化单环芳香烃以制造环烯烃时所用的钌系催化剂进行水洗, 在所述水洗之后, 进行还原反应, 直至该催化剂浸于 30 倍量的水中并混合 1 小时后, 水中的金属离子浓度为 100ppm 以下。

2. 如权利要求 1 所述的钌系催化剂的再生方法, 其特征在于: 在权利要求 1 所述的水洗工序之后, 在还原反应之前, 用 pH 4 以下的酸性水溶液进行酸洗, 然后用水洗净, 直至洗净液的 pH 在 6 以上。

3. 如权利要求 1 所述的钌系催化剂的再生方法, 其特征在于: 在权利要求 1 所述的水洗工序之后, 在还原反应之前, 用 pH 10 以上的碱性水溶液洗涤, 接着, 用水洗涤, 直至洗液的 pH 在 8 以下。



说 明 书

钨系催化剂的再生方法

本发明涉及一种钨系催化剂的再生方法,具体地说,本发明涉及一种钨系催化剂的再生方法,该催化剂适宜用于对单环芳香族烃作部分氢化以制造环烯烃。

已知有多种环烯烃的制造方法。其中,在钨催化剂、含碱剂或金属盐等添加剂的水溶液的存在下,用氢对单环芳香族烃作部分还原的方法由于相应的环烯烃的选择率高而被认为是较好的方法。(特公昭 56—22850,特开昭 57—130926,特公昭 57—7607,特开昭 61—40226,特开昭 62—45544 等)。

另一方面,一般在钨等铂族金属催化剂发生劣化时,也已知有用碱水洗涤的方法、无机酸处理的方法、还原的方法、在含氧气体中焙烧的方法、或者组合使用上述方法,使该铂族催化剂再生(特公昭 56—24580,特公平 3-41216,特开昭 53-39283,特开昭 57-132548 等)。

然而,在以上述公知方法进行催化剂再生时,尚有不尽如意之处。尤其是,将使用通常很昂贵的钨系催化剂对单环芳香族烃作部分氢化以制造环烯烃的方法用于工业生产时,寻求催化剂的更有效的再生方法是一必要的课题。

本发明的目的在于,提供一种在工业上更为有利的环烯烃的制造方法。本发明者为达到此目的而作了刻意研究,结果发现:钨催化剂在反应系中,尽管是在与大量的金属盐成分共存下使用的,但是仍有远多于所需的金属成分残留在用于反应的钨系催化剂之上面;或者,该金属成分以不适当的形态存在,这些状况将对再生催化剂的性能意外地产生明显不利的影响,从而达到了本发明。

即,本发明的要点在于一种对制造环烯烃时所用过的催化剂再生的方法,该方法系将在有水及金属盐的存在下,在液相中部分氢



化单环芳香烃以制造环烯烃时所用的钌系催化剂水洗至将该催化剂浸渍于 10 倍量的水中, 并混合 1 小时后, 水中的金属离子浓度在 100ppm 以下。

下面, 详细说明本发明。

在本发明中, 作为再生对象的钌系催化剂, 系还原各种钌化合物后所得的产物, 或在其配制阶段中或配制阶段后, 添加了其它金属, 例如, 锌、铬、钼、钴、锰、镍、铁、金、铜的钌为主体成分的化合物。由于添加了这些金属成分, 通常反应速度多少低于单独使用钌作催化剂时的反应速度, 但可提高选择率。与钌同时使用其它金属时, 这些金属的使用范围通常可在其对钌的原子比为 0.1—10 的范围内选择。

对使用的各种钌化合物并无特别限制, 例如, 可使用钌的氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物、氧化物, 或各种含钌的络合物等。作为还原方法, 可采用用氢气进行的还原, 或用甲醛水、硼氢化钠、肼等进行的还原。钌催化剂也可加载于载体上。载体可列举出: 二氧化硅、氧化铝、硅铝、沸石、活性炭, 或一般的金属氧化物、复合氧化物、氢氧化物、水难溶性金属盐等。钌可用通常使用的、将各种钌化合物加载于载体上的方法, 例如, 离子交换法、吸附法、共沉淀法、干固法等加载于载体上。钌的载持量一般为 0.01—10% (重量)。

作为用于部分氢化的原料的单环芳香烃有: 苯或甲苯、二甲苯等通常被碳原子数在 4 以下的低级烷基取代的苯。

在部分氢化的反应系中, 必须存在水。水的用量因反应形式不同而异, 但通常为苯的 0.01—20 倍的重量, 更好的是 0.1—5 倍重

量。如水量过多或过少，其共存效果都会降低。另外，在存在相当量的水时，从反应系中取出的反应液分离为有机相和水相，因而使含于有机相中的目的化合物环己烯的回收变得容易。

另外，在部分氢化的反应系中，必须使金属盐共存于水中。作为这样的金属盐，添加如 IUPAC 无机化合物命名法(1989 年版)的周期表上的 I 族元素、II 族元素、锌、铁、锰、钴等金属盐是有效的，特别是，添加锌盐可取得理想的反应结果。这里，各种金属盐可使用碳酸盐、醋酸盐等弱酸盐；盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐等强酸盐。金属盐的用量通常为共存的水重量的 1×10^{-3} —1 倍。

部分氢化通常在反应温度 50—250℃、更好地为 100—220℃，反应压力通常为 0.1—20MPa 的高温高压下进行。反应可以分批式或连续地进行，但在工业上通常是连续地进行。反应由将氢气供入悬浮有作为原料的苯、水、催化剂等的液状反应混合物而进行，氢气通过喷嘴开口部供入上述液状反应混合物中。

本发明涉及一种用于如上所述的单环芳香烃的部分氢化反应的钨系催化剂的再生催化剂。本发明中钨系催化剂的再生手段的最大要点在于：回收用于单环芳香烃的部分氢化反应的钨系催化剂，首先用纯水对其作充分的水洗，基本上去除附着于该钨系催化剂上的金属盐。

上述水洗的标志是，在钨系催化剂中加入 30 倍量的纯水，通过搅拌 1 小时等使其充分混合，水洗至基本上达到平衡状态时的洗涤水中的金属盐浓度达金属离子在 100ppm 以下，较好地在 10ppm 以下，更好地在 5ppm 以下。

水洗的方法无特别限制，一般可举出的方法有：将钨系催化剂和 pH 通常为 6—8 的纯水作充分混合，接着，过滤水，将新的洗涤用纯水加入催化剂混合，并反复上述操作的方法；或者，将钨系催化剂填入柱中，使足够量的纯水通过该柱的方法。另外，为提高洗

涤效率，也可使用已加热至 40°—80℃左右的温水洗涤。又，因为一旦使催化剂完全干燥后，则附着于催化剂表面的金属盐恐怕难以洗净，所以希望水洗一次性地、连续地进行。

水中的金属盐浓度通常可容易地用 ICP (Inductively coupled plasma) (高频感应耦合等离子体) 发射光谱分析法，整合滴定法等测定。当金属盐浓度高时可在稀释后，当金属盐浓度低时可在浓缩后，以上述分析法测定。

用水洗将附着钨素催化剂上的金属盐作实质性的去除，由此可有效地再生催化剂。其理由目前尚不明确，但可作如下推测。

在使用已知的碱洗法、酸洗法、还原法、氧化法等作为催化剂再生的方法时，若有金属盐化合物过度地残留于催化剂上，则金属盐化合物固定于催化剂上，使催化剂性能恶化。例如，在气相氧化、气相还原等将在本反应中使用的催化剂作成干燥状态时，金属盐化合物被强制地干固于催化剂上。另外，在使用遇碱会生成水难溶性化合物的金属的盐时，在碱洗过程中生成水难溶性金属盐化合物，蓄积于催化剂上。在除此以外的方法的使用中，也可推断：金属盐化合物变化成各种不同的形态，蓄积于催化剂上，使催化剂的性能恶化。为避开这些使催化剂性能恶化的因素的影响，有必要预先作充分的洗涤，使金属盐化合物不过度残留于催化剂上。

在本发明中，在作如上所述的水洗后，根据需要进行干燥，可将该催化剂作为钨系催化剂重新使用。又，水洗后，将催化剂还原使用也是适宜的，这种用法也包含在本发明一种形式中。此时，还原可由用氢气的还原、或用甲醛水、硼氢化钠、胼等的化学还原法进行。

再有，依场合不同，也可在水洗后，用 pH10 以上的碱性水溶液对催化剂进行洗涤。此时，在用碱性水溶液洗涤催化剂后，最好再进行水洗，直至洗涤液的 pH 值在 8 以下。因为此时，如不进行上

述的洗涤，则恐有上述碱性物质混入反应系内，对反应起不利的影响。碱性水溶液通常使用各种金属氢氧化物，或者碱性盐、氨、胺类等的水溶液。又，在作了如上的碱洗、水洗后，也适宜再还原催化剂。还原以前述方法进行。

另外，在施以如前所述的水洗后，也可与上述碱洗不同，用pH4以下的酸水溶液洗涤催化剂。此时，在用酸液洗涤催化剂后，最好再进行水洗，直至洗液的pH在6以上。因为此时，如不进行水洗，恐有上述酸性物质混入反应系内，对反应起不利影响。又，在上述酸性水洗后，也宜对催化剂进行还原。还原以前述方法进行。

下面记述本发明的实施例，但本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

使用内设沉清槽的反应器，对由苯 33.9 重量份、载于二氧化硅的钨催化剂 1.4 重量份、及 6%(重量)的硫酸锌水溶液 64.7 重量份组成的混合液，从喷嘴开口部供给氢气，在反应压力 5.0MPa、温度 150℃下作高速搅拌，同时，连续供给苯，进行苯的部分氢化反应(油相的平均滞留时间为 35 分钟)。再在反应器的沉清槽分离出油相，并连续采取之。反应开始 5 小时后，用气相色谱分析所得的油相，苯转换率为 36.3%，环己烯选择率为 76.3%，其它的生成物为环己烷。又，反应开始 500 小时后再对采得的油相进行分析，苯转换率为 25.2%，环己烯选择率为 60.7%。

反应后，取出如上使用后的催化剂的硫酸锌水溶液淤浆，滤出催化剂，再使其悬浮于 30 倍量的纯水中。再次滤出催化剂，用 ICP 发射光谱分析法测定滤液中的锌含量。反复地使催化剂在纯水中悬浮和滤出，直至滤液的锌离子浓度为 1ppm。但是，无法检测除锌以外的金属离子(检测界限：钠离子在 0.07ppm 以下，铁离子在 0.005ppm 以下)。作上述处理后，干燥催化剂，再在氢气流中，100℃下还原 3 小时。

用经过以上处理的催化剂，按前方法进行苯的部分氢化反应。反应开始后 5 小时，苯的转换率为 34.8%，环己烯的选择率为 78.9%。

实施例 2

对实施例 1 所述的使用后的催化剂的硫酸锌淤浆施以实施例 1 中所述的水洗后，使其悬浮于 2% 的氢氧化钠水溶液中，搅拌 1 小时。滤出该催化剂淤浆，重新悬浮于纯水中。再滤出催化剂，反复进行催化剂在纯水中的悬浮和滤出，直至滤液 pH 值在 8 以下。在作如上处理后，干燥催化剂，在氢气流中，100℃ 下还原 3 小时。

使用作了如上处理的催化剂，按前述方法进行苯的部分氢化反应。反应开始 5 小时后，苯转换率为 35.6%，环己烯选择率为 76.5%。

比较例 1

过滤实施例 1 所述的劣化催化剂的硫酸锌淤浆，滤出催化剂后，不作水洗，在氢气流中，100℃ 下还原。使用该催化剂，按前述方法进行苯的部分氢化反应。反应开始 5 小时后，苯的转换率为 15.6%，环己烯选择率为 70.5%。

比较例 2

过滤实施例 1 所述的劣化催化剂的硫酸锌淤浆，滤出催化剂后，不经水洗，悬浮于 2% 的氢氧化钠水溶液中，搅拌 1 小时。滤出该催化剂淤浆，使之重新悬浮于纯水中，再度滤出催化剂，并反复进行催化剂在纯水中的悬浮和该催化剂的滤出，直至滤液 pH 值在 8 以下。作如上处理后，干燥催化剂，再在氢气流中，100℃ 下还原 3 小时。

使用经如上处理的催化剂，按前述方法进行苯的部分氢化反应。反应开始 5 小时后，苯的转换率为 13.8%，环己烯选择率为 73.5%。

本发明的再生催化剂与已有的方法比较，可以更高的再生率再生，对于工业化地进行单环芳香烃的部分还原反应是极为有用的。