



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108069825 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201610990986.0

B01J 38/52 (2006.01)

(22) 申请日 2016.11.11

B01J 38/64 (2006.01)

B01J 38/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108069825 A

(56) 对比文件

WO 2010119448 A1, 2010.10.21

CN 105413711 A, 2016.03.23

CN 1130102 A, 1996.09.04

CN 1132114 A, 1996.10.02

(43) 申请公布日 2018.05.25

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

地址 113001 辽宁省抚顺市望花区丹东路  
东段31号

专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 富佳玉

(72) 发明人 张艳侠 乔凯 段日 包洪洲

付秋红 王领民 霍稳周 张宝国

(51) Int. Cl.

C07C 29/42 (2006.01)

C07C 33/046 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种提高甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二  
醇催化剂使用周期的方法

(57) 摘要

本发明公开一种提高甲醛和乙炔反应制备  
1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法,包括如下  
步骤:(1)在线进行催化剂取样并进行干燥,干燥  
后进行焙烧,当催化剂相比焙烧前减重10%~50%,  
最优20%~40%时,停止运转;(2)对停止运转后的  
反应装置中的催化剂进行清洗,除去覆盖在催化  
剂表面的杂质和有机物;(3)除去催化剂中沉积  
的硫化铜、磷化铜;(4)对步骤(3)处理后的催化  
剂采用去离子水进行清洗后继续进行甲醛和乙  
炔反应制备1,4-丁炔二醇的反应。该方法能够明  
显延长催化剂的使用周期。

1. 一种提高甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 在线进行催化剂取样并进行干燥,干燥后进行焙烧,当催化剂相比焙烧前减重10%~50%,停止运转;

(2) 对停止运转后的反应装置中的催化剂进行清洗,除去覆盖在催化剂表面的杂质和有机物;

(3) 除去催化剂中沉积的硫化铜、磷化铜;

(4) 对步骤(3)处理后的催化剂采用去离子水进行清洗后继续进行甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇的反应;

其中,步骤(3)中,除去催化剂中沉积的硫化铜和磷化铜的具体过程如下:往反应器中通入水将催化剂覆盖,同时升高反应器温度,当反应器温度升至一定温度时,往反应器中通入空气或含有氢气的空气混合气,将沉积在催化剂上的硫化铜和磷化铜中的硫和磷除去。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中取出的催化剂的重量组成如下:CuO含量为38%~78%,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为2.3%~4.8%,其余为有机物和杂质。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所取出的催化剂为1~10克,干燥温度为40~80℃,焙烧温度为650~900℃,焙烧时间为1~4小时;在线进行催化剂取样的时间为反应装置运转20~70天。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中催化剂进行清洗的方法包括能够除去覆盖在催化剂表面的杂质和有机物的任一方法,清洗在反应器内在线进行。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(2)中首先采用去离子水进行清洗,然后采用含有表面活性剂的水溶液进行清洗;最后采用碱性溶液对催化剂进行清洗。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述用去离子水进行清洗,所用的去离子水的体积为催化剂体积的10~30倍,分2~4次进行清洗,每次冲洗水在反应器中停留10~50分钟。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所说的采用含有表面活性剂的水溶液进行清洗,所述表面活性剂由醚、醇组成。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:所说的醚为乙醚,丙二醇乙醚,二丙二醇甲醚,丙二醇甲醚,乙二醇丁醚中的一种或多种;所说的醇为甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇中的一种或多种,醚和醇质量比为1:1~4:1。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:洗涤温度为30~70℃,所述的采用含有表面活性剂的水溶液加入体积为催化剂体积的5~30倍,分2~4次加入,每次冲洗水在反应器中停留10~50分钟。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所说的碱性溶液为甲醇钠、碳酸钠、焦磷酸钠、乙醇钠中的一种或几种,碱性溶液的质量浓度为0.1%~1.0%,所用的体积量为催化剂体积的10~15倍,分1~2次进行冲洗,碱液的温度为80~100℃,每次冲洗停留10~50分钟。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:将反应器的温度升高至80~100℃,往反应器中通入空气,空气的流速为1~10L/min,通入时间为1~5小时。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:往反应器中通入空气和氢气的混合气体,反应器的温度为室温,氢气和空气混合气的流速为1~10L/min,其中氢气在混合气中的体积

浓度为1%~8%，通入时间为1~5小时。

13. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：，步骤(4)中，采用的去离子水的体积量为催化剂体积量的10~30倍，分多次冲洗，每次冲洗停留10~50分钟，所用的去离子水的温度为80~100℃。

14. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)采用去离子水进行清洗后继续进行甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇的反应条件如下：以甲醛质量百分比浓度为10%~45%的水溶液和乙炔为原料，催化剂与甲醛溶液的质量比为1:20到1:2，乙炔分压为0.1-0.5MPa。

## 一种提高甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法,具体地说,涉及一种提高淤浆床甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法。

### 背景技术

[0002] 利用甲醛和乙炔合成1,4-丁炔二醇可以采用Reppe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。

[0003] 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,必须经常更换新的催化剂,一般催化剂的使用周期是3个月。年生产能力是10万吨的1,4-丁二醇装置,每次换剂需要20吨铜铋催化剂,同时要产生50~100吨的废催化剂,这样不仅提高了炔醛法生产1,4-丁二醇的成本,而且产生的废剂无法处理,给周围的环境安全造成威胁。催化剂失活的因素很多,包括催化剂的中毒、烧结和热失活、结焦和堵塞等。对于合成1,4-丁炔二醇的催化反应来说,由于乙炔气和甲醛原材料中含有过多杂质以及操作不稳定因素导致催化剂失活是最主要的原因。

[0004] 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。

[0005] 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、锑、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。

[0006] CN95116599.2公布了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。但是此种方法容易产生氯乙炔,存在着爆炸的危险。

[0007] CN95116600.X公布了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,其将废催化剂和甲醛溶液进行反应,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,在空气或氧气中焙烧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。此种方法制备的氧化铜和氧化铋催化剂会发生聚集,再生后催化剂的稳定性欠佳。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的就是为了解决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-丁炔二醇的使用方法,该方法能够明显延长催化剂的使用周期。

[0009] 一种提高甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇催化剂使用周期的方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 在线进行催化剂取样并进行干燥,干燥后进行焙烧,当催化剂相比焙烧前减重10%~50%,最优20%~40%时,停止运转;

[0011] (2) 对停止运转后的反应装置中的催化剂进行清洗,除去覆盖在催化剂表面的杂质和有机物;

[0012] (3) 除去催化剂中沉积的硫化铜、磷化铜;

[0013] (4) 对步骤(3)处理后的催化剂采用去离子水进行清洗后继续进行甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇的反应。

[0014] 上述方法,步骤(1)中取出的催化剂的重量组成如下:CuO含量为38%~78%,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为2.3%~4.8%,其余为有机物和杂质。所取出的催化剂为1~10克,最优2~8克,干燥温度为40~80℃,时间为1~3小时,焙烧温度为650~900℃,最优750~850℃,焙烧时间为1~4小时;在线进行催化剂取样的时间为反应装置运转20~70天,优选30~60天。

[0015] 上述方法中,步骤(2)中催化剂进行清洗的方法包括能够除去覆盖在催化剂表面的杂质和可溶于水的有机物的任一方法,清洗优选在反应器内在线进行。优选首先采用去离子水进行清洗,然后采用含有表面活性剂的水溶液进行清洗;最后采用碱性溶液对催化剂进行清洗。

[0016] 上述方法中,所述用去离子水进行清洗,所用的去离子水的体积为催化剂体积的10~30倍,分2~4次进行清洗,每次冲洗水在反应器中停留10~50分钟,最优20~30分钟。

[0017] 上述方法中,所说的采用含有表面活性剂的水溶液进行清洗,所述表面活性剂由醚、醇组成。所说的醚可以是乙醚,丙二醇乙醚,二丙二醇甲醚,丙二醇甲醚,乙二醇丁醚中的一种或多种;所说的醇可以是甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇中的一种或多种。醚和醇质量比为1:1~8:2;表面活性剂在水中质量含量为2%~30%,最优5%~15%,洗涤温度在30~70℃,最优40~60℃,所述的采用含有表面活性剂的水溶液加入体积为催化剂体积的5~30倍,最优10~20倍,分2~4次加入,每次冲洗水在反应器中停留10~50分钟,最优20~30分钟。

[0018] 上述方法中,所说的碱性溶液可以是甲醇钠、碳酸钠、焦磷酸钠、乙醇钠等中的一种或几种,优选碳酸钠和焦磷酸钠。碱性溶液的质量浓度为0.1%~1.0%,最优0.3~0.5%。所用的体积量为催化剂体积的10~15倍,分1~2次进行冲洗。碱液的温度为80~100℃,最优90~95℃。每次冲洗停留10~50分钟,优选20~40分钟。

[0019] 上述方法中,步骤(3)中,除去催化剂中沉积的硫化铜和磷化铜可以采用任一现有技术。优选往反应器中通入一定量的水将催化剂覆盖,同时升高反应器温度,当反应器温度

升至一定温度时,往反应器中通入空气或含有氢气的空气混合气,将沉积在催化剂上的硫化亚铜和磷化亚铜中的硫和磷除去;

[0020] 上述优选方案具体过程如下:将反应器的温度升高至80~100℃,最优90~95℃。往反应器中通入空气,空气的流速为1~10L/min,最优2~5L/min,通入时间为1~5小时,最优2~3小时或者往反应器中通入空气和氢气的混合气体,反应器的温度为室温,氢气和空气混合气的流速为1~10L/min,最优2~5L/min,其中氢气在混合气中的体积浓度为1%~8%,最优2%~4%,通入时间为1~5小时,最优2~3小时。

[0021] 上述方法,步骤(4)中,采用的去离子水的体积量为催化剂体积量的10~30倍,最优15~20倍,分多次冲洗,每次冲洗停留10~50分钟,最优20~30分钟。所用的去离子水的温度为80~100℃,最优90~95℃。

[0022] 上述方法,步骤(4)采用去离子水进行清洗后继续进行甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇的反应条件如下:以甲醛质量百分比浓度为10%~45%的水溶液和乙炔为原料,催化剂与甲醛溶液的质量比为1:20到1:2,乙炔分压为0.1~0.5MPa。

[0023] 甲醛和乙炔反应制备1,4-丁炔二醇的铜铋催化剂,在反应过程中表面会覆盖大量的有机物,当表面覆盖物达到20%~40%左右进行在线处理,通过这种催化剂使用方式可以延长催化剂的使用周期,减少废催化剂的生成。

[0024] 本发明通过在线将催化剂通过表面活性剂和碱液将覆盖在催化剂表面的有机物有效脱除,然后催化剂在空气气氛中,或者在氢气和空气的混合气氛中,将催化剂表面沉积的硫化亚铜和磷化亚铜中的硫和磷以硫化氢和磷化氢的方式除去,使催化剂的活性得到恢复。有效的延长了催化剂的使用寿命,延长周期最高达30%。

## 具体实施方式

[0025] 下面通过实施例和比较例进一步说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不受实施例的限制。催化剂的元素分析采用X射线荧光光谱分析。催化剂的反应活性评价在模拟淤浆床上进行,采用甲醛和乙炔反应体系,反应温度为90℃,反应压力为常压,乙炔流速为60mL/min,催化剂用量为50mL,浓度37wt%的甲醛加入量为250ml。下述实施例及比较例反应周期结束的标志为催化剂的活性降低至甲醛转化率降低到35%,即停止反应。

[0026] 实施例1

[0027] (1)在10L反应釜中装填800克催化剂,反应30天后,从反应釜中取出8克催化剂,放在40度的烘箱中干燥2小时,然后在800度的焚烧炉中焙烧,测得灼烧减重为20%。将焚烧后的催化剂送XRF分析。样品为A。

[0028] (2)将反应器温度降至室温,并通入16L去离子水,分两次通入,每次通入8L。每次去离子水在反应釜中停留25分钟。此过程搅拌器不断地进行搅拌。

[0029] (3)清洗完毕,将含有丙二醇乙醚800克和 异丙醇400克的去离子水12L通入到反应釜中,分三次通入,每次4L,反应器的温度保持在45 度,水和表面活性剂每次的停留时间为25分钟。

[0030] (4)将上述含有表面活性剂的水排除后,将质量百分含量为0.4%的碳酸钠溶液10L通入到反应釜中,分两次通入,并保持碱液的温度为95度,反应器的温度为45度。每次的停留时间为20分钟。

[0031] (5)将碱液排除后,将反应釜中慢慢通入去离子水,当催化剂表面被去离子水覆盖后,慢慢加热反应器,同时采用搅拌器对催化剂进行搅拌,当反应器的温度达到95度时,从反应器底部通入空气,流速为3L/min。保持2小时。

[0032] (6)往反应釜中通入12L去离子水,分3次通入,每次通入4L,水的温度为90度,停留25分钟后排出。然后取出少量催化剂,进行800度焙烧,并送XRF分析。结果见表1。继续进行催化剂的活性评价,评价数据见表2。

[0033] 实施例2

[0034] (1)在10L反应釜中装填820克催化剂,反应60天后,从反应釜中取出10克催化剂,放在50度的烘箱中干燥1小时,然后在850度的焚烧炉中焙烧,测得灼烧减重为35%。将焚烧后的催化剂送XRF分析。样品为B。

[0035] (2)将反应器温度降至室温,并通入18L去离子水,分两次通入,每次通入9L。每次去离子水在反应釜中停留25分钟。此过程搅拌器不断地进行搅拌。

[0036] (3)清洗完毕,将含有乙醚810克和异丙醇405克的去离子水12L通入到反应釜中,分三次通入,每次4L,反应器的温度保持在45度,水和表面活性剂每次的停留时间为25分钟。

[0037] (4)将上述含有表面活性剂的水排除后,将质量百分含量为0.4%的碳酸钠溶液11L通入到反应釜中,分两次通入,并保持碱液的温度为95度,反应器的温度为45度。每次的停留时间为25分钟。

[0038] (5)将反应釜中慢慢通入去离子水,当催化剂表面被去离子水覆盖后,慢慢加热反应器,同时采用搅拌器对催化剂进行搅拌,当反应器的温度达到95度时,从反应器底部通入空气,流速为3L/min。保持2.5小时。

[0039] (6)停止通入空气,往反应釜中通入12L去离子水,分3次通入,每次通入4L,水的温度为90度,停留25分钟后排出。清洗完毕后,取出少量催化剂,进行850度焙烧,并送XRF分析。结果见表1。活性评价数据见表2。

[0040] 实施例3

[0041] (1)在10L反应釜中装填800克催化剂,反应28天后,从反应釜中取出8克催化剂,放在45度的烘箱中干燥1小时,然后在800度的焚烧炉中焙烧,测得灼烧减重为24%。将焚烧后的催化剂送XRF分析。样品为C。

[0042] (2)将反应器温度降至室温,并通入16L去离子水,分两次通入,

[0043] 每次通入8L。每次去离子水在反应釜中停留25分钟。此过程搅拌器不断地进行搅拌。

[0044] (3)清洗完毕,将含有丙二醇乙醚800克和异丙醇400克的去离子水12L通入到反应釜中,分三次通入,每次4L,反应器的温度保持在45度,水和表面活性剂每次的停留时间为25分钟。

[0045] (4)将上述含有表面活性剂的水排除后,将质量百分含量为0.4%的碳酸钠溶液10L通入到反应釜中,分两次通入,并保持碱液的温度为95度,反应器的温度为45度。每次的停留时间为20分钟。

[0046] (5)将反应釜中慢慢通入去离子水,当催化剂表面被去离子水覆盖后,从反应器底部通入氢气和空气的混合气体,混合气体的流速为3L/min,其中氢气的体积浓度为4%,保持

2小时。

[0047] (6)停止通入氢气和空气混合气,将去离子水排出。往反应釜中通入12L去离子水,分3次通入,每次通入4L,水的温度为90度,停留25分钟后排出。清洗完毕后,取出少量催化剂,进行800度焙烧,并送XRF分析。结果见表1。活性评价数据见表2。

[0048] 比较例1

[0049] 催化剂不进行再生处理,取反应30天和反应60天的催化剂。反应30天和反应60天的催化剂经过50度的烘箱干燥,然后在800度焚烧后送XRF分析。编号为D,结果见表1。活性评价结果见表2。

[0050] 比较例2

[0051] 将实施例1的第(3)(4)步省去,其余与实施例1相同。催化剂编号为E,活性评价结果见表2。

[0052] 比较例3

[0053] 将实施例1的第(5)步省去,其余与实施例1相同。催化剂编号为F,活性评价结果见表2。

[0054] 比较例4

[0055] 按照CN95116600.X披露的方法,取反应30天的催化剂60.266克,加入带有搅拌和冷凝器的1000毫升玻璃三口瓶中,并加入36.27%的甲醛溶液600克,于100℃反应6小时,分离出固体进行水洗,烘干,在450~500℃下焙烧2小时后,得到黑色固体催化剂。将再生后的催化剂进行相应的活性评价实验。评价5天后的结果见表2。同时将再生前后的催化剂放在焚烧炉中820度焚烧处理后,送XRF分析,编号为G,其结果见表1。催化剂的活性评价数据见表2。

[0056] 表1 催化剂的理化性质

序号	A	B	C	D	E	F	G
处理前催化剂/反应天数	30	60	28	30	30	30	30
SO <sub>3</sub> 含量, %	1.32	1.40	1.25	1.35	1.36	1.34	1.41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量, %	1.06	1.11	1.02	1.08	1.10	1.08	1.13
处理后催化剂				60天(未处理)			
SO <sub>3</sub> 含量, %	0.02	0.03	0.05	1.97	1.05	0.22	0.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量, %	0.06	0.05	0.03	1.54	0.87	0.25	0.76

[0058] 表2 催化剂的活性评价数据



[0059]

序号	A	B	C	D	E	F	G
处理前催化剂				30天			
甲醛转化率, %	84.45	73.96	82.67	83.23	83.20	83.22	82.17
丁炔二醇选择性, %	89.17	80.28	89.25	90.09	90.08	90.05	90.69
处理后催化剂				60天 (未处理)			
甲醛转化率, %	97.42	86.98	96.20	71.14	85.14	87.08	90.32
丁炔二醇选择性, %	96.29	92.16	95.89	82.17	95.32	96.04	95.19
催化剂使用周期/天	120	125	118	90	105	110	95
停止运转时活性							
甲醛转化率, %	34.8	35.1	34.8	35.0	35.2	34.8	33.6