

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 38/06
B01J 21/20 B01J 29/90
C08G 65/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00802869.9

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日 [11] 授权公告号 CN 1136055C

[22] 申请日 2000.1.20 [21] 申请号 00802869.9
[30] 优先权
[32] 1999. 1.20 [33] DE [31] 19902093.0
[86] 国际申请 PCT/EP00/00432 2000.1.20
[87] 国际公布 WO00/43124 德 2000.7.27
[85] 进入国家阶段日期 2001.7.18
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 V·门格 K·艾勒 A·梅尔
M·黑斯
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 聚四氢呋喃聚合催化剂的处理方法
[57] 摘要

对混杂了四氢呋喃聚合或共聚产物、至少已部分失去活性的四氢呋喃聚合或共聚用聚合催化剂进行处理的方法，其中，(a)在第一步骤中，在 80 至 250℃温度和 0.5 至 40 巴压力下，用水蒸气处理所述聚合催化剂，除去其中的杂质，并优选(b)在第二步骤中，对已除杂的聚合催化剂进行再生。

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

1. 混杂了四氢呋喃聚合或共聚产物、至少部分失活的四氢呋喃聚合或共聚用聚合催化剂的处理方法，其中在 80 至 250℃ 温度和 0.5 至 40 巴绝对压力下，用水蒸气处理所述聚合催化剂，除去其中的杂质。
2. 权利要求 1 所述的方法，该方法包括至少两个步骤，其中
 - (a) 在第一步骤中，对所述聚合催化剂进行净化，以及
 - (b) 在第二步骤中，对已除杂的聚合催化剂在温度为 200℃ 至 800℃ 下的含氧气氛中通过煅烧 0.5 至 24 小时进行再生。
3. 权利要求 1 或 2 中所述用于处理以层状硅酸盐为基料的聚合催化剂的方法。
4. 权利要求 1 或 2 中所述用于处理以酸活化的蒙脱土为基料的聚合催化剂的方法。
5. 权利要求 1 或 2 中所述用于处理在调聚剂存在下供四氢呋喃聚合或共聚之用的聚合催化剂的方法。
6. 权利要求 1 或 2 中所述用于处理供四氢呋喃在用作调聚剂的乙酸酐存在下聚合成聚四氢呋喃二乙酸酯之用的聚合催化剂的方法。
7. 权利要求 2 所述的方法，其中，在步骤(a)中，将所述聚合催化剂的有机组分含量减少到相当于干残留物烧失量 < 10 重量% 的值，并使洗脱液中 TOC 减少到 < 200 mg/l。
8. 权利要求 2 所述的方法，其中，在 400 至 800℃ 下，将所述聚合催化剂煅烧 0.5 至 24 小时。

聚四氢呋喃聚合催化剂的处理方法

发明领域

本发明涉及一种对至少已部分失去活性的聚合催化剂进行处理的方法，以及所处理聚合催化剂的应用。

背景技术

人们已知，层状硅酸盐如蒙脱石、高岭土和绿坡缕石可用作四氢呋喃(THF)聚合成聚四氢呋喃(pTHF)的聚合反应催化剂。所述聚合在调聚剂存在下进行。如此，举例来说，在用作调聚剂的乙酸酐存在下，可用属于蒙脱石类的蒙脱土将四氢呋喃聚合成聚四氢呋喃二乙酸酯。譬如用高岭土或绿坡缕石作催化剂，经四氢呋喃与环氧乙烷或1,2-环氧丙烷的共聚作用，即可制得聚丁烯亚烷基二醇醚。

随着层状硅酸盐用作聚合反应催化剂的时间延续，其催化活性逐渐丧失，最后不得不予以更换。然而，对用过的失活催化剂进行更换，需要附带进行费用昂贵的纯化步骤，以从旧催化剂上除掉所附着的聚合产物。此外，为恢复所述催化剂的流动性，从而能用抽取法毫无麻烦地从聚合反应器中将催化剂分离出来，该除杂步骤也是必不可少的。在此情况下，通常这样预先确定，如美国专利说明书US-A 5,268,345中所记叙，用水和甲醇洗涤受高粘度聚四氢呋喃二乙酸酯污染的催化剂。为使催化剂与附着的萃取剂分开，必须在抽取催化剂装料之前，反复用水对之进行漂洗。与此同时，产生大量载带着萃取剂的洗涤水。所述纯化步骤费时又费钱。所产生的大量含溶剂的洗涤水不得不予以处理。一般说来，经净化步骤后，卸出的催化剂也被溶剂污染，以致于该催化剂达不到德国对催化剂填埋处理所规定的有害物质极限值要求，须予烧除。

发明概述

本发明的目的是，提供一种对已用过的四氢呋喃聚合用聚合催化剂进行处理的方法，该处理方法能使催化剂更换快速而成本低廉地进行，并以此方法制得一种已尽可能除掉污染物、并可进行填埋处理的净化催化剂。

具体实施方案的描述

上述发明目的借助一种方法得以实现，该方法是对混杂了四氢呋喃聚合产

物或共聚产物、至少部分失去活性的四氢呋喃聚合或共聚用聚合反应催化剂进行处理的方法，其中一般在 80 至 250℃、优选 100 至 200℃ 温度和 0.5 至 40 巴、优选 1 至 16 巴绝对压力下，用水蒸气处理所述聚合催化剂，除去其中的杂质。已除杂的聚合催化剂，可在第二步骤中，予以填埋处理、再生、以其他方式使用或烧除。举例来说，已除杂聚合催化剂以其他方式用于解聚不符合技术标准规定的聚四氢呋喃。

优选对已除杂聚合催化剂进行再生处理。因此，优选的是一种包括至少两个步骤的聚合催化剂处理方法，其中

- (a) 在第一步骤中，所述聚合催化剂以上述方式除去其中的杂质，以及
- (b) 对已除杂聚合催化剂进行再生处理。

本发明方法用于处理至少部分失去活性的四氢呋喃聚合或共聚用聚合催化剂。如果聚合催化剂失去其原有催化活性及/或如果聚合物的颜色指数超过技术标准中所规定的极限值，则该聚合催化剂就部分失去活性。举例来说，部分失去活性的聚合催化剂所具有的剩余活性仍可为原始活性的 80%。该方法可以处理那些能在调聚剂存在下使四氢呋喃聚合成聚四氢呋喃或者使四氢呋喃与环氧烷如环氧乙烷或 1,2-环氧丙烷共聚成相应聚亚丁基亚烷基二醇醚所用的聚合催化剂。举例来说，调聚剂有水，有一元醇和多元醇如甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丁二醇、丙三醇、新戊二醇、1,4-丁二醇，还有具 1 至 8 个碳原子的脂肪族羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸，和芳香族羧酸如苯甲酸，以及上述各种羧酸的酸酐。

所述至少部分失去活性的聚合反应催化剂，所含的杂质为聚合或共聚的产物。聚合产物或共聚产物有聚四氢呋喃、聚亚丁基亚烷基二醇醚或其所提及调聚剂的反应产物。

本发明方法优选用来处理以硅酸盐为基料的聚合反应催化剂。以硅酸盐为基料的聚合催化剂有天然存在或人工制得的层状硅酸盐，例如天然存在的蒙脱石，特别是钠蒙脱石或钾蒙脱石，还有高岭土，绿坡缕石和海泡石。以硅酸盐为基料的聚合催化剂还有沸石。上面所提及的硅酸盐或层状硅酸盐，通常用酸处理予以活化并接着予以煅烧。经此种酸处理，粘土矿物中因离子交换而产生许多酸性中心，并/或使催化剂表面积增大。一些矿物如绿坡缕石和海泡石，不需酸处理也有足量的酸性中心。酸性中心也可经煅烧有关矿物的铵化合物而获得。

在本发明方法的一个优选实施方式中，对四氢呋喃聚合或共聚用、以层状硅酸盐为基料的聚合反应催化剂，特别是酸活化的蒙脱土进行处理。特别是对四氢呋喃在用作调聚剂的乙酸酐存在下聚合成聚四氢呋喃二乙酸酯用的聚合催化剂进行处理。后者所含的杂质主要是聚四氢呋喃二乙酸酯。

在本发明方法的第一步骤中，在 80 至 250℃、优选在 100 至 200℃ 温度和 0.5 至 40 巴、优选 1 至 16 巴绝对压力下，用水蒸气处理所述聚合催化剂。为此，可将用过的聚合催化剂保留在聚合反应器中，并在必要时排出反应混合物后，将水蒸气供入聚合反应器中。在所述温度和所述压力下，聚合物分子水解成低分子单元，这些低分子单元旋即由水蒸气从聚合催化剂中分离出来并运走。举例来说，混有聚四氢呋喃二乙酸酯杂质的聚合催化剂在乙酸裂解条件下发生水解，并接着使聚四氢呋喃解聚成四氢呋喃和四氢呋喃低聚物。由于高粘性聚四氢呋喃发生水解和解聚，聚合催化剂的流动性得以恢复，从而可将聚合催化剂毫无麻烦地从聚合反应器中分离出来。以此方式，可在任何反应器中净化任何催化剂床。举例来说，所述催化剂可呈颗粒、挤出物、球或其他有形体的形状。已除杂催化剂可以例如用抽取法从聚合反应器中分离出来，或者用下排法分离出来。

经此种水蒸气处理后的聚合催化剂，其净化程度能使以干残留物烧失量为准计的有机组份少于 10%（重量），而且水蒸气处理后催化剂的洗脱液中总有机碳(TOC)含量 < 200 mg/l。有机组份是聚合产物以及其低聚物或者单体降解产物，例如聚四氢呋喃二乙酸酯、聚四氢呋喃、齐聚亚丁基醚、四氢呋喃以及 1,4-丁二醇。举例来说，在步骤(a)中，为使聚合催化剂中有机组分含量减到 < 10%（重量）的烧失量，并使洗脱液中 TOC 减到 < 200 mg/l，处理时间为 24 小时至 96 小时即足已。处理时间优选为 30 小时至 70 小时，处理时间因反应器大小而异，而且相应地也可大很多或者小很多。

在本发明方法的一种实施方式中，接着对已除杂聚合催化剂进行填埋处理。由于聚合催化剂中的有机组分含量很低，特别是可溶性有机组分如四氢呋喃，可对之进行填埋处理，不必烧除。对之进行填埋处理的已除杂聚合催化剂优选含 < 10%（重量）干残留物烧失量的有机组分，而洗脱液中的 TDC < 200 mg/l。

已除杂聚合催化剂也可用来对聚四氢呋喃进行解聚。后者优选涉及不符合规范规定、分子量不同于所需分子量的聚四氢呋喃。

但在第二步骤(b)中，优选对已除杂聚合催化剂进行再生处理。

除杂后的聚合催化剂，在 $>200^{\circ}\text{C}$ 温度的含氧气氛中用煅烧法进行再生处理。对之进行再生处理的已除杂聚合催化剂优选含 $<5\%$ （重量）干残留物烧失量的有机组分。所述煅烧优选在 400 至 800°C 温度下，尤其优选在 450 至 600°C 温度下进行。一般而言，煅烧温度低于 200°C 不足以在水蒸气处理（步骤(a)）后分离仍存在着的有机组分。一般而言，煅烧温度高于 800°C ，会改变催化剂特性，因此再生后不再具有原来的活性。煅烧的持续时间，不仅视催化剂中还含有的有机组份量而定，而且还视煅烧温度而定。一般而言，煅烧时间为 0.5 至 24 小时即够。煅烧时间优选为 0.5 至 10 小时，尤其优选为 0.7 至 5 小时。

催化剂在含氧气氛中进行煅烧。譬如可在空气中进行煅烧。然而，煅烧也可在包括诸如氮气之类的惰性气体气氛中进行，并混入渐增量的氧气或者空气。以此可避免煅烧时可氧化的有机组分燃烧太剧烈，并避免与此相关的催化剂局部过热。氧气或惰性气体的供入可相宜通过温度测量来控制。

对聚合催化剂进行的所述煅烧，可在常用的煅烧装置中进行。煅烧装置的例子有栅式炉（Hordenofen）、立式焙烧炉、转筒炉或带式煅烧炉（Bandkalzinierer）。优选在转筒炉或带式煅烧炉中进行所述煅烧。也可在聚合反应器自身之内进行原位煅烧。经此，可省却为再生目的而进行的催化剂装、卸操作步骤。优选用预热过的氮气使已除杂的催化剂达到煅烧温度，并充入氧气或空气使之再生。

经煅烧，聚合催化剂的活性恢复到该聚合催化剂可优选在调聚剂存在下再次用于四氢呋喃聚合或共聚的程度。为此，可视需要而定，将再生后的聚合催化剂重新置入聚合反应器内，并视需要而定，在调聚剂如乙酸酐存在下进行聚合。

下列实施例用来更详细阐明本发明：

实施例

在用于四氢呋喃在乙酸酐存在下聚合成聚四氢呋喃二乙酸酯、由一根 15cm 内径反应管组成的反应器中，经9个月的使用期之后，对由活性矾土组成的 2.5mm 厚挤出物形式的所述催化剂床进行如下预处理：将 5 巴绝对压力及 150°C 的水蒸气经由蒸汽管线从上供到催化剂床中。所用流量约为 0.5 kg/h 。 69 小时之后，得到流动性非常好、可以毫无麻烦地予以吸取的催化剂床。净化催化剂的烧失量在 3% （重量）至 6% （重量）之间，洗脱液中TOC含量测量值介于 5 至 30 mg/l 之间。

藉助本发明处理方法，能将更换催化剂所需用的时间减半。此外，制得的净化催化剂的有机组分含量还允许填埋处理。