



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006139818/15, 18.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.03.2005

(30) Конвенционный приоритет:
14.04.2004 DE 102004017983.2

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2008

(45) Опубликовано: 27.11.2009 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6417318 A, 09.07.2002.

Терминологический справочник по
технологии неорганических веществ. /Под
ред. М.Е.ПОЗИНА. - СПб.: ХИМИЯ, 1996,
с.8. US 5108624 A, 28.04.1992. SU 1373414 A1,
15.02.1988. US 4527626 A, 09.07.1985. JP 58-
079590 A, 13.05.1983.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 14.11.2006

(86) Заявка РСТ:
EP 2005/002921 (18.03.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/100263 (27.10.2005)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
Н.В.Кузенковой

(72) Автор(ы):

РЕДЛИНГСХЁФЕР Хуберт (DE),
ДЁРФЛАЙН Андреас (DE),
ВЕККБЕККЕР Кристоф (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ДЕГУССА АГ (DE)

**(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ
РАСТВОРЕННОГО В НИХ КИСЛОРОДА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам
удаления из органических жидкостей
растворенного в них кислорода с
использованием твердофазного катализатора и
восстановителя. Для осуществления способа
проводят следующие операции: а) в
органическую жидкость вводят
восстановитель - водород, б) при

необходимости удаляют нерастворившийся
избыток восстановителя, в) растворенный
кислород подвергают взаимодействию с
восстановителем на катализаторе, г)
органическую жидкость после практически
полного удаления из нее растворенного
кислорода вводят в контакт с
серусодержащими неорганическими или
органическими соединениями либо с

содержащими их смесями. Предпочтительные варианты осуществления способа включают: пропускание восстановителя непосредственно через катализатор или над ним, взаимодействие растворенного кислорода с восстановителем в неподвижном слое насыпного катализатора, в качестве катализатора используют твердое вещество,

содержащее благородный металл (Pd). При этом органической жидкостью являются органические растворители, например метанол. Способ обеспечивает исключение возможности протекания нежелательных побочных реакций и создания в химических установках опасных условий, недопустимых по соображениям техники безопасности. 11 з.п. ф-лы.

RU 2 3 7 4 1 8 3 C 2

RU 2 3 7 4 1 8 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C02F 1/70 (2006.01)*C02F 1/20* (2006.01)*C07C 29/90* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006139818/15, 18.03.2005**(24) Effective date for property rights:
18.03.2005(30) Priority:
14.04.2004 DE 102004017983.2(43) Application published: **20.05.2008**(45) Date of publication: **27.11.2009 Bull. 33**(85) Commencement of national phase: **14.11.2006**(86) PCT application:
EP 2005/002921 (18.03.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/100263 (27.10.2005)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", pat.pov. N.V.Kuzenkovej**

(72) Inventor(s):

**REDLINGSKhEFER Khubert (DE),
DERFLAJN Andreas (DE),
VEKKBEKKER Kristof (DE)**

(73) Proprietor(s):

DEGUSSA AG (DE)**(54) METHOD OF CATALYTIC REMOVAL OF OXYGEN DISSOLVED IN ORGANIC LIQUIDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of removing oxygen dissolved in organic liquids using a solid-phase catalyst and a reducing agent. The method is realised using the following operations: a) a reducing agent in form of hydrogen is added to organic liquid, b) excess undissolved reducing agent is removed if necessary, c) dissolved oxygen is reacted with the reducing agent on a catalyst, d) after virtually complete removal of dissolved oxygen, the organic liquid is brought into contact with sulphur-containing inorganic or organic

compounds or mixtures containing said sulphur-containing compounds. Preferred versions of realising the method involve: passing a reducing agent directly through a catalyst or over the catalyst, reacting dissolved oxygen with the reducing agent in a fixed bed of a bulk catalyst, where the catalyst used is a solid substance which contains a noble metal (Pd). Organic solvents, for example methanol, are used as the organic liquid.

EFFECT: method allows for preventing side reactions and creation of dangerous conditions in chemical plants which violate safety rules.

12 cl, 7 ex

Настоящее изобретение относится способу удаления из органических жидкостей растворенного в них кислорода с использованием твердофазного катализатора. Растворенный кислород подвергают при этом химическому превращению под действием восстановителя с образованием воды.

Одна из основных проблем, связанных с наличием в используемых в химических процессах в исключительно больших объемах с расходом нескольких тонн в час органических жидкостях растворенного в них кислорода, состоит в возможной вызываемой им коррозии деталей и элементов химических установок или в возможных нежелательных побочных реакциях между ним и другими исходными веществами. Для возникновения подобных отрицательных явлений с учетом указанного высокого расхода используемых в химических процессах органических жидкостей вполне достаточно содержание в них кислорода в диапазоне миллионных долей. Помимо этого для большинства химических процессов характерно преобладание в них высоких температур и высокого давления, которые способствуют протеканию нежелательных реакций растворенного в органических жидкостях кислорода с другими исходными веществами.

Из уровня техники уже известны способы удаления из воды растворенного в ней кислорода (K.Matt, Wasserstoff schützt Dampfkreisläufe vor Korrosion, Chemie-Technik 20 (10), 1991, сс.44-45, A.Brehm, U.Antons, Reduktion von in Wasser gelöstem Sauerstoff unter Verwendung eines Fließbettreaktors, Chemie Ingenieur Technik 70 (1+2), 1998, сс.176-181). Цель подобного удаления из воды растворенного в ней кислорода состоит преимущественно в предотвращении коррозии трубопроводов и аппаратов в системах циркуляции воды.

Каталитический способ удаления кислорода из морской воды, которую затем подают в подземные масляные резервуары-накопители, описан в WO 01/85622.

Все методы удаления из жидкостей растворенного в них кислорода в принципе можно подразделить на физические и химические. К физическим методам относятся термическое выделение (удаление) газа, отпаривание, удаление путем вакуумирования или комбинации этих методов. Однако для всех физических методов удаления из жидкостей растворенного в них кислорода характерны высокие капитальные затраты и значительные энергозатраты при работе с большими объемами жидкостей.

Несмотря на это концентрация в жидкостях растворенного в них кислорода часто все еще остается слишком высокой.

По этим причинам для удаления кислорода из воды применяют также химические методы. Так, в частности, при добавлении гидразина он, взаимодействуя с кислородом, полностью разлагается на воду и азот. Однако гидразин ядовит, является сильным загрязнителем воды, обладает разъедающим действием и может вступать в нежелательные побочные реакции с другими веществами. Другие известные химические методы удаления кислорода из воды основаны на применении сульфита натрия или аминов.

Для удаления кислорода из воды химическим путем могут также использоваться каталитические методы, проводимые с применением различных катализаторов в присутствии восстановителей, таких как водород или гидразин (J.-S.Moon, K.-K.Park, S.-W.Yun, G.Seo, A Study on the Application of a new dissolved oxygen removal system using activated carbon fiber cartridge catalyst, Official Proceedings - International Water Conference 61, 2000, сс.186-204).

Способы удаления кислорода из органических жидкостей в уровне техники до настоящего времени не описаны. При необходимости удаления из органической

жидкости растворенного в ней кислорода исходно должна быть исключена возможность протекания между катализатором или восстановителем и органической жидкостью химической реакции, приводящей к образованию нежелательных побочных продуктов. Несоблюдение подобного условия может непредсказуемым образом нарушить весь производственный процесс. С другой стороны, обрабатываемая органическая жидкость в свою очередь не должна дезактивировать используемый катализатор, что может иметь место, например, в результате образования на нем отложений. Поскольку, кроме того, растворимость кислорода в органических жидкостях выше, чем в воде, удаляемое его количество также существенно выше. Так, например, в метаноле кислород растворяется приблизительно в 10 раз лучше, чем в воде (J.Tokunaga, solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions, J.Chem. Eng. Data 20, 1, 1975, cc.41-46; K.Fischer, M.Wilkens, J.Chem. Thermodynamics, 33, 2001, cc.1285-1308). Этим фактором обусловлена необходимость использования высокоактивных катализаторов, которые помимо этого предпочтительно должны без подвода тепла при комнатной температуре или температуре окружающей среды превращать кислород, например, в воду.

Трудности, возникающие при удалении кислорода из органических жидкостей, связаны помимо прочего еще и с тем, что такие жидкости используются в химических процессах не в чистом виде, а обычно с небольшим содержанием в них других органических и/или неорганических веществ, которые также не являются инертными. Воду же при проведении известных из уровня техники методов очистки используют преимущественно в отдельных нагревательных и охлаждающих контурах без ее контакта с другими средами.

Конкретно необходимость в удалении из органических жидкостей растворенного в них кислорода может возникнуть в том случае, когда при наличии в химических установках смесей нескольких различных веществ такие смеси вступают в нежелательные побочные реакции с кислородом. Так, например, растворенный в органической жидкости кислород при контакте с серосодержащими соединениями может при повышенной температуре способствовать окислению этих соединений с образованием элементарной серы. Этот эффект может иметь фатальные последствия, связанные с последующим образованием твердых отложений элементарной серы на деталях и элементах химической установки и в результате их закупорки. Удаление же из органической жидкости растворенного в ней кислорода позволило бы повысить срок службы химических установок, что представляет безусловный интерес с экономической точки зрения. Помимо этого удаление из органической жидкости растворенного в ней кислорода позволило бы при использовании опасных веществ исключить перебои в работе химических установок и благодаря этому повысить их эксплуатационную надежность.

Кроме того, поступление в химическую установку кислорода в растворенном в органической жидкости виде может привести к образованию взрывоопасных смесей с органическими соединениями, если попавший в химическую установку кислород будет, например, в результате его выделения из органической жидкости накапливаться в определенных частях химической установки и контактировать с органическими соединениями.

В основу настоящего изобретения была положена задача разработать способ каталитического удаления из органических жидкостей растворенного в них кислорода, исключив тем самым возможность протекания нежелательных побочных реакций и

создания в химических установках опасных условий, недопустимых по соображениям техники безопасности.

Процесс удаления из органических жидкостей растворенного в них кислорода для обеспечения максимально возможной экономической эффективности
5 предпочтительно проводить без термообработки при комнатной температуре или температуре окружающей среды. Помимо этого должно обеспечиваться практически полное удаление из органической жидкости растворенного в ней кислорода.

Указанная задача решается с помощью предлагаемого в изобретении способа,
10 который заключается в следующем. На первой стадии в органическую жидкость вводят восстановитель, предпочтительно водород. Технология введения восстановителя в органическую жидкость не играет при этом решающей роли для эффективности предлагаемого в изобретении способа при условии обеспечения
15 достаточного массообмена между органической жидкостью и восстановителем. Так, в частности, для введения восстановителя в органическую жидкость могут использоваться методы, основанные на применении различного оборудования и аппаратов, например статического смесителя, барботажной колонны, абсорбера с падающей пленкой, насадочной колонны или излучателя.

20 Восстановитель следует использовать по меньшей мере в таком количестве, которого достаточно для восстановления присутствующего кислорода.

При использовании газообразных восстановителей в количестве, превышающем то их количество, которое может раствориться в органической жидкости, избыток
25 восстановителя согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения следует удалять перед контактированием насыщенной восстановителем органической жидкости с катализатором. Удалять избыток восстановителя можно путем простого разделения газа и жидкости. В этом варианте вместе с избытком восстановителя удаляется и часть кислорода, растворенного в органической жидкости.

30 Затем органическую жидкость и содержащийся в ней восстановитель вводят в контакт с соответствующим катализатором. Эту операцию проводят преимущественно в известных реакторах с находящимся в них в твердой форме катализатором, предпочтительно в реакторах с неподвижным (стационарным) слоем катализатора, находящегося в них в виде насыпного материала.

35 В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения восстановитель можно также без предварительного его введения в органическую жидкость вводить в контакт с ней и катализатором непосредственно в реакторе. Подобный подход позволяет снизить затраты на используемое при осуществлении предлагаемого в
40 изобретении способа оборудование.

В следующем предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа ни на одной из его стадий не предусмотрен подвод
45 дополнительного тепла. В этом варианте предлагаемый в изобретении способ предпочтительно проводить в непрерывном режиме при комнатной температуре или температуре окружающей среды. Предлагаемый в изобретении способ можно проводить при пониженном, атмосферном или повышенном давлении.

Предпочтительно проводить предлагаемый в изобретении способ при давлении в интервале от атмосферного до 100 бар.

50 Необходимый для осуществления предлагаемого в изобретении способа высокоактивный катализатор гидрирования должен быть полностью инертен по отношению к органической жидкости. Органическая же жидкость в свою очередь не должна дезактивировать катализатор. Указанным требованиям отвечают, как было

установлено, прежде всего коммерчески доступные катализаторы на основе благородных и переходных металлов, предпочтительно нанесенные катализаторы на основе благородных металлов, особенно предпочтительно Pd-содержащие катализаторы на таких веществах-носителях, как оксид алюминия, активированный уголь, диоксид кремния или смолы. Размер частиц используемого катализатора предпочтительно должен составлять от 0,2 мкм до 10 см. Равным образом катализатор можно использовать в виде покрытия, нанесенного на стенку реактора, на встроенные элементы или на соответствующие носители. При проведении операции по введению восстановителя, соответственно по его смешению с органической жидкостью и при проведении химического превращения растворенного в органической жидкости кислорода в одном аппарате целесообразно также использовать статический смеситель с нанесенным на его стенки покрытием из Pd-содержащего катализатора.

К жидким органическим соединениям, из которых предлагаемым в изобретении способом можно удалять растворенный в них кислород, относятся известные растворители или их смеси, которые, если они являются ненасыщенными, в экспериментальных условиях не склонны к гидрированию.

Для обработки предлагаемым в изобретении способом наиболее пригодны алифатические спирты с 1-12 атомами углерода, разветвленные или неразветвленные, циклические или нециклические алифатические соединения, простые эфиры с алкильными остатками, содержащими 1-5 атомов углерода, а также ароматические углеводороды с заместителями и без них.

В качестве примеров типичных органических жидкостей можно назвать метанол, этанол, изопропанол, ацетон, циклогексанол, циклогексан, этилацетат, диметилформамид, бензол, толуол и ксилолы. Однако понятие "жидкие органические соединения" не ограничено только растворителями.

Предлагаемый в изобретении способ наиболее предпочтительно использовать для практически полного удаления растворенного кислорода из тех жидких органических соединений, которые затем вводят в контакт с серусодержащими органическими соединениями либо с содержащими их жидкими или газообразными смесями. В этом случае полностью исключается выделение и осаждение элементарной серы, прежде всего при подаче в реактор H_2S .

При создании изобретения было установлено, что проводимая при комнатной температуре обработка органических жидкостей предлагаемым в изобретении каталитическим способом позволяет практически полностью удалять из органических жидкостей растворенный в них кислород (до уровня менее 100 част./млрд, прежде всего до уровня 80 част./млрд и менее вплоть до 0 част./млрд). Pd-содержащие катализаторы, применение которых предпочтительно согласно настоящему изобретению, обладают при комнатной температуре достаточной для удаления из органической жидкости растворенного в ней кислорода активностью. Даже наличие в жидких органических соединениях примесей никак не ограничивает эффективность предлагаемого в изобретении способа.

Степень удаления кислорода из органической жидкости можно, с одной стороны, определять, анализируя в режиме "он-лайн" поток органической жидкости на содержание в ней кислорода после ее контакта с катализатором (принцип, основанный на использовании элемента Кларка (нормального (ртутно-цинкового) элемента). С другой стороны, для определения содержания в обработанной предлагаемым в изобретении способом органической жидкости растворенного в ней

кислорода можно добавлять дополнительный реагирующий с кислородом химикат (контроль путем отбора проб, как в химических установках), например сероводород. Установить факт окисления кислородом с образованием элементарной серы можно затем, например, подвергнув органическую жидкость анализу на наличие в ней
 5 элементарной серы с помощью ЖХВР (жидкостной хроматографии высокого разрешения).

Примеры

Сравнительный пример

10 В стеклянную колбу насосом непрерывно подавали метанол с расходом 4 л/ч. Далее в колбу через фритту подавали поток азота с расходом 3,0 л/ч. Затем смесь пропускали через 200-миллилитровую колонку, заполненную стеклянными шариками. После этого в другой стеклянной колбе газ отделяли путем разделения фаз. Весь эксперимент проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

15 Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе метанола из колонки с помощью анализатора содержания кислорода, составило 35 част./млн. Концентрация кислорода в исходном необработанном метаноле составляла 70 част./млн.

Пример 1

20 В стеклянную колбу насосом непрерывно подавали метанол с расходом 4 л/ч. Далее в колбу через фритту подавали поток водорода с расходом 1,0 л/ч. Затем смесь пропускали через 200-миллилитровую колонку, заполненную стеклянными шариками. После этого в другой стеклянной колбе избыток газа отделяли путем разделения фаз.
 25 Содержащий водород метанол перекачивали затем насосом с расходом 4 л/ч в реактор с неподвижным (стационарным) слоем, заполненный 70 г катализатора (0,5 мас.% Pd на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Весь эксперимент проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

30 Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе метанола из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 80 част./млрд. Концентрация же кислорода в исходном необработанном метаноле составляла 70 част./млн.

35 После пропускания 7 г сероводорода через 200 мл метанола, из которого был удален растворенный в нем кислород, содержание элементарной серы согласно данным ЖХВР-анализа находилось практически ниже пределов обнаружения (менее 1 част./млн). При использовании же необработанного метанола количество образовавшейся элементарной серы превышало 40 част./млн.

Пример 2

40 В данном примере работали аналогично примеру 1, но в отличие от него метанол, который содержал незначительные количества примесей (амины и сернистые соединения), подавали с расходом 5 л/ч, а также использовали 69,5 г Pd-содержащего катализатора (Lewatit K3433, фирма Bayer AG, на основе ионообменной смолы).

45 Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе метанола из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 0 част./млрд.

Пример 3

50 В данном примере работали аналогично примеру 2, но по несколько модифицированной методике. Так, в частности, для введения водорода использовали абсорбер с падающей пленкой, где содержащий незначительные количества примесей метанол стекал в виде тонкой пленки сверху вниз вдоль внутренней стенки трубки в атмосфере водорода. Помимо этого не использовали выходное отверстие для

газообразного водорода.

Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе метанола из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 0,5 част./млрд.

Пример 4

В данном примере работали аналогично примеру 1, но в отличие от него обработке подвергали циклогексан, который подавали с расходом 5 л/ч.

Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе циклогексана из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 55 част./млрд.

Пример 5

В данном примере работали аналогично примеру 1, но в отличие от него обработке подвергали толуол, который подавали с расходом 3 л/ч.

Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе толуола из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 20 част./млрд.

Пример 6

В данном примере работали аналогично примеру 1, но в отличие от него обработке подвергали акролеин, который подавали с расходом 3 л/ч.

Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе акролеина из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 100 част./млрд.

Пример 7

В данном примере работали аналогично примеру 1, но в отличие от него обработке подвергали ацетон, который подавали с расходом 3 л/ч.

Количество растворенного кислорода, которое определяли на выходе ацетона из реактора с помощью анализатора содержания кислорода, составило 50 част./млрд.

Формула изобретения

1. Способ удаления из органических жидкостей растворенного в них кислорода с использованием катализатора и восстановителя, в котором растворенный кислород подвергают химическому превращению с образованием воды, заключающийся в том, что

а) в органическую жидкость вводят восстановитель - водород,

б) при необходимости удаляют нерастворившийся избыток восстановителя,

в) растворенный кислород подвергают взаимодействию с восстановителем на катализаторе,

г) органическую жидкость после практически полного удаления из нее растворенного в ней кислорода вводят в контакт с серосодержащими неорганическими или органическими соединениями либо с содержащими их смесями.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановитель непосредственно пропускают через катализатор или над ним.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановитель добавляют в количестве, не превышающем количество, способное раствориться в органической жидкости.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановитель абсорбируется в органической жидкости.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что избыток восстановителя отделяют путем разделения фаз на газообразную и жидкую.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие растворенного кислорода с восстановителем проводят в неподвижном слое насыпного катализатора.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс каталитического удаления растворенного кислорода проводят при комнатной температуре или температуре

окружающей среды.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что его осуществляют в непрерывном режиме.

5 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют содержащее благородный металл твердое вещество.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют Pd-содержащее твердое вещество.

10 11. Способ по п.1, отличающийся тем, что органической жидкостью являются органические растворители или их смесь.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что органической жидкостью является метанол.

15

20

25

30

35

40

45

50