



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105130928 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201510496036.8

(22)申请日 2015.08.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105130928 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司青岛  
安全工程研究院

地址 266071 山东省青岛市市南区延安三  
路218号

专利权人 中国石油化工股份有限公司

(72)发明人 文松 姜杰 孙冰 张铁 赵磊

(74)专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务  
所(普通合伙) 31251

代理人 王法男

(51)Int.Cl.

C07D 303/04(2006.01)

C07D 301/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 102103368 A,2011.06.22,权利要求1.

US 4943650 A,1990.07.24,说明书第6-7

栏.

CN 101223152 A,2008.07.16,权利要求1.

CN 102459213 A,2012.05.16,权利要求1.

审查员 张书恩

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量  
氧的方法

(57)摘要

本发明涉及一种脱除双氧水法制环氧丙烷  
工艺混合气微量氧的方法,主要解决现有技术中  
丙烯缓冲罐易燃爆、氮气消耗量大的问题。本发  
明通过采用一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺  
混合气微量氧的方法,在循环丙烯压缩机与丙烯  
缓冲罐之间设置脱氧反应器,工艺混合气和氢气  
经气体混合器混合后进入脱氧反应器,与催化剂  
接触,所述催化剂能使氧气和氢气发生反应而丙  
烯和氢气不发生反应,脱氧反应器出口物料进入  
丙烯缓冲罐的技术方案较好地解决了上述问题,  
可用于双氧水法制环氧丙烷工艺混合气的脱氧  
中。

1. 一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法,在双氧水法生产环氧丙烷工业装置的循环丙烯压缩机与丙烯缓冲罐之间设置脱氧反应器,所述工业装置的工艺混合气和氢气经气体混合器混合后进入脱氧反应器,与催化剂接触,脱氧反应器出口物料进入丙烯缓冲罐;在进入气体混合器前的工艺混合气管路上设置氧气含量分析仪,并与氢气管路上的进料阀形成三取二联锁控制,控制氢气进料阀的开度;在脱氧反应器顶部设氧气含量分析仪,并与脱氧反应器顶部的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当氧体积含量超过5%时启动联锁,脱氧反应器顶部混合气排放至火炬;在丙烯缓冲罐上设置氧气含量分析仪,并与丙烯缓冲罐上的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当氧体积含量超过5% (体积比)时启动联锁,丙烯缓冲罐的混合气排放至火炬;其中,所述催化剂为Pd/氧化铝,采用包括如下步骤的方法制备:

(1) 将NaCl与PdCl<sub>2</sub>以摩尔比为1.5~4之间配成氯钯酸钠溶液;

(2) 将氧化铝载体加入到氯钯酸钠浸渍液中,将浸渍液放入超声波震荡仪中进行超声波震荡浸渍;

(3) 超声波震荡浸渍2~8h,然后将样品在室温下陈化 $\geq$ 8h;

(4) 将样品放入干燥箱中,在 $\geq$ 80℃的温度条件下进行干燥;

(5) 将干燥后的样品在高温电阻炉中于300~600℃下焙烧 $\geq$ 2h;

(6) 配制甲酸钠溶液对钯催化剂进行还原,还原温度为70~100℃,还原时间为 $\geq$ 2h,甲酸钠的用量为催化剂中钯含量的3~6倍;

(7) 还原完成后对还原后的钯催化剂进行充分的洗涤;

(8) 将洗涤后的催化剂在 $\geq$ 80℃条件下进行干燥,得到成型的Pd/氧化铝催化剂;

所述脱氧反应器的反应条件为:50~100℃;0~0.5MPa;所述催化剂中钯与氧化铝载体的质量比为1‰~5‰;对脱氧反应器进口与出口的氧气体积含量进行测定,计算催化剂的脱氧率,所述催化剂的脱氧率大于90%。

2. 根据权利要求1所述一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法,其特征在于当脱氧反应器顶部的氧气体积含量超过1%时报警,报警后操作人员需检查氢气进入量、反应温度和停留时间,并取样测试催化剂的活性。

## 脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法。

### 背景技术

[0002] 环氧丙烷是非常重要的有机化合物原料,是仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大丙烯类衍生物。环氧丙烷有两大主要用途,一是用于生产丙烯二元醇,一是用来生产多元醇。多元醇是生产聚氨酯的主要原料,聚氨酯材料用途非常广泛,可以代替橡胶、尼龙等用于多种场合,如保温材料、涂料、胶黏剂、泡沫、弹性体等。而丙烯二元醇是生产化妆品、保湿剂、防冻液、润滑液添加剂的主要材料。

[0003] 双氧水法制环氧丙烷 (hydrogene peroxide propylene oxide) 工艺是一种新型的环氧丙烷生产工艺,该工艺以双氧水和丙烯作为原料物质,反应生成环氧丙烷和水,相比传统环氧丙烷生产工艺,双氧水法制环氧丙烷工艺具有清洁环保、基础设施少、无副产物的优点,但该工艺也存在相应的问题。在工艺过程中双氧水会发生无效分解,使得循环丙烯中氧气的浓度增大,丙烯缓冲罐内易产生燃爆工况,进而导致危险等级升高。

[0004] CN201310076350.1 提供了一种含氧煤层气的脱氧方法,其特征是:将含氧煤层气与人工煤气通入装有催化剂的反应器中,在催化剂的作用下使人工煤气中的一氧化碳和氢气与煤层气中的氧气进行反应生成二氧化碳和水而达到脱除氧气的目的。

[0005] 工业上为了解决这个问题采用氮气稀释或排放火炬的方法,氮气稀释的方法氮气消耗量大,排放火炬的方法丙烯大量浪费,两种方法都影响了经济效益。因此开发合适的脱氧工艺对该循环丙烯进行脱氧处理,对降低装置能耗、提高经济效益具有重要意义。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中丙烯缓冲罐易燃爆、氮气消耗量大的问题,提供一种新的脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法。该方法用于双氧水法制环氧丙烷工艺混合气的脱氧中,具有丙烯缓冲罐不易燃爆、氮气消耗量小的优点。

[0007] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法,在双氧水法生产环氧丙烷工业装置的循环丙烯压缩机与丙烯缓冲罐之间设置脱氧反应器,所述工业装置的工艺混合气和氢气经气体混合器混合后进入脱氧反应器,与催化剂接触,脱氧反应器出口物料进入丙烯缓冲罐;在进入气体混合器前的工艺混合气管路上设置氧气含量分析仪,并与氢气管路上的进料阀形成三取二联锁控制,控制氢气进料阀的开度;在脱氧反应器顶部设氧气含量分析仪,并与脱氧反应器顶部的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当氧体积含量超过5%时启动联锁,脱氧反应器顶部混合气排放至火炬;在丙烯缓冲罐上设置氧气含量分析仪,并与丙烯缓冲罐上的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当氧体积含量超过5%时启动联锁,丙烯缓冲罐的混合气排放至火炬;其中,所述催化剂为Pd/氧化铝,采用包括如下步骤的方法制备:

[0008] (1) 将NaCl与PdCl<sub>2</sub>以摩尔比为1.5~4之间配成氯钯酸钠溶液;

- [0009] (2) 将氧化铝载体加入到氯钯酸钠浸渍液中,将浸渍液放入超声波震荡仪中进行超声波震荡浸渍;
- [0010] (3) 超声波震荡浸渍2~8h,然后将样品在室温下陈化 $\geq 8$ h;
- [0011] (4) 将样品放入干燥箱中,在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下进行干燥;
- [0012] (5) 将干燥后的样品在高温电阻炉中于 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $\geq 2$ h;
- [0013] (6) 配制甲酸钠溶液对钯催化剂进行还原,还原温度为 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,还原时间为 $\geq 2$ h,甲酸钠的用量为催化剂中钯含量的3~6倍;
- [0014] (7) 还原完成后对还原后的钯催化剂进行充分的洗涤;
- [0015] (8) 将洗涤后的催化剂在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥,得到成型的Pd/氧化铝催化剂。
- [0016] 上述技术方案中,优选地,对脱氧反应器进口与出口的氧气含量进行测定,计算催化剂的脱氧率,所述催化剂的脱氧率大于90%。
- [0017] 上述技术方案中,优选地,所述脱氧反应器的反应条件为: $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ ;  $0\sim 0.5\text{MPa}$ 。
- [0018] 上述技术方案中,优选地,所述催化剂中钯与氧化铝载体的质量比为1%~5%。
- [0019] 上述技术方案中,优选地,当脱氧反应器顶部的氧气体积含量超过1%时报警,报警后操作人员需检查氢气进入量、反应温度和停留时间,并取样测试催化剂的活性。
- [0020] 本发明可以脱除双氧水法生产环氧丙烷反应后混合气中的氧气,采用高效催化剂降低混合气中的氧气浓度,使得工艺中丙烯缓冲罐的内部氧含量不超标,不形成燃爆体系,有效保障装置反应系统的安全;同时减少了氮气的消耗量和氧气过高时丙烯排火炬的大量浪费,提高了经济效益,取得了较好的技术效果。
- [0021] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

## 具体实施方式

### [0022] 【实施例1】

[0023] 一种脱除双氧水法制环氧丙烷工艺混合气微量氧的方法,在双氧水法生产环氧丙烷工业装置的循环丙烯压缩机与丙烯缓冲罐之间设置脱氧反应器,所述工业装置的工艺混合气和氢气经气体混合器混合后进入脱氧反应器,与催化剂接触,所述催化剂能使氧气和氢气发生反应而丙烯和氢气不发生反应,脱氧反应器出口物料进入丙烯缓冲罐;其中,在进入气体混合器前的工艺混合气管路上设置氧气含量分析仪,并与氢气管路上的进料阀形成三取二联锁控制,控制氢气进料阀的开度,即控制氢气与氧气的摩尔比;在脱氧反应器顶部设氧气含量分析仪,并与脱氧反应器顶部的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当脱氧反应器顶部的氧气体积含量超过1%时报警,报警后操作人员需检查氢气进入量、反应温度和停留时间,并取样测试催化剂的活性。当氧体积含量超过5%时启动联锁,脱氧反应器顶部混合气排放至火炬;在丙烯缓冲罐上设置氧气含量分析仪,并与丙烯缓冲罐上的放火炬管线上的控制阀形成三取二联锁控制,当氧体积含量超过5%时启动联锁,丙烯缓冲罐的混合气排放至火炬。

[0024] 所述催化剂为Pd/氧化铝,采用包括如下步骤的方法制备:

[0025] (1) 将NaCl与PdCl<sub>2</sub>以摩尔比为2:1配成氯钯酸钠溶液;

[0026] (2) 将氧化铝载体加入到氯钯酸钠浸渍液中,将浸渍液放入超声波震荡仪中进行超声波震荡浸渍;

- [0027] (3) 超声波震荡浸渍2h,然后将样品在室温下陈化10h;
- [0028] (4) 将样品放入干燥箱中,在80℃的温度条件下进行干燥;
- [0029] (5) 将干燥后的样品在高温电阻炉中于300℃下焙烧3h;
- [0030] (6) 配制甲酸钠溶液对钯催化剂进行还原,还原温度为70℃,还原时间为3h,甲酸钠的用量为催化剂中钯含量的3倍;
- [0031] (7) 还原完成后对还原后的钯催化剂进行充分的洗涤;
- [0032] (8) 将洗涤后的催化剂在80℃条件下进行干燥,得到成型的Pd/氧化铝催化剂。
- [0033] 结果表明,催化剂的脱氧率达到95%。
- [0034] **【实施例2】**
- [0035] 按照权利要求1所述的方法,所述催化剂为Pd/氧化铝,采用包括如下步骤的方法制备:
- [0036] (1) 将NaCl与PdCl<sub>2</sub>以摩尔比为2:1配成氯钯酸钠溶液;
- [0037] (2) 将氧化铝载体加入到氯钯酸钠浸渍液中,将浸渍液放入超声波震荡仪中进行超声波震荡浸渍;
- [0038] (3) 超声波震荡浸渍8h,然后将样品在室温下陈化9h;
- [0039] (4) 将样品放入干燥箱中,在100℃的温度条件下进行干燥;
- [0040] (5) 将干燥后的样品在高温电阻炉中于600℃下焙烧2h;
- [0041] (6) 配制甲酸钠溶液对钯催化剂进行还原,还原温度为100℃,还原时间为2h,甲酸钠的用量为催化剂中钯含量的6倍;
- [0042] (7) 还原完成后对还原后的钯催化剂进行充分的洗涤;
- [0043] (8) 将洗涤后的催化剂在100℃条件下进行干燥,得到成型的Pd/氧化铝催化剂。
- [0044] 结果表明,催化剂的脱氧率达到93%。
- [0045] **【实施例3】**
- [0046] 按照权利要求1所述的方法,所述催化剂为Pd/氧化铝,采用包括如下步骤的方法制备:
- [0047] (1) 将NaCl与PdCl<sub>2</sub>以摩尔比为3:1配成氯钯酸钠溶液;
- [0048] (2) 将氧化铝载体加入到氯钯酸钠浸渍液中,将浸渍液放入超声波震荡仪中进行超声波震荡浸渍;
- [0049] (3) 超声波震荡浸渍5h,然后将样品在室温下陈化12h;
- [0050] (4) 将样品放入干燥箱中,在100℃的温度条件下进行干燥;
- [0051] (5) 将干燥后的样品在高温电阻炉中于500℃下焙烧5h;
- [0052] (6) 配制甲酸钠溶液对钯催化剂进行还原,还原温度为90℃,还原时间为5h,甲酸钠的用量为催化剂中钯含量的4倍;
- [0053] (7) 还原完成后对还原后的钯催化剂进行充分的洗涤;
- [0054] (8) 将洗涤后的催化剂在100℃条件下进行干燥,得到成型的Pd/氧化铝催化剂。
- [0055] 结果表明,催化剂的脱氧率达到96%。
- [0056] 显然,本发明的方法可以除去双氧水法生产环氧丙烷尾气中的氧气,采用高效催化剂降低混合气中的氧气浓度,使得工艺中丙烯缓冲罐的内部氧含量不超标,不形成燃爆体系,有效保障装置反应系统的安全;同时减少了氮气的消耗量和氧气过高时丙烯排火炬

的大量浪费,提高了经济效益。