



(12) 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85108796

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C10K 1/08

[44] 审定公告日 1989年9月27日

[22] 申请日 85.12.19

[30] 优先权

[32] 84.12.24 [33] US [31] 685,708

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地 址 荷兰海牙

[72] 发明人 乔治·理查德·莫里

[73] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

C01C 3/00

代理部

代理人 全 菁 吴大建

说明书页数: 附图页数:

[54] 发明名称 从气体物流中去除氰化氢工艺

[57] 摘要

从气体物流中去除氰化氢工艺。

HCN 是用两步法从气体物流, 例如合成气流中去除的, 其中, 首先使气体物流与特殊的氧化反应剂接触, 去除大部分 HCN, 然后, 流气流与多硫化物溶液接触, 再降低该气流中的氰化氢含量。

## 权利要求书

1. 从含 HCN 杂质的气体物流去除 HCN 的工艺, 包括用式为  $R_1-C-R_2$  ( $R_1$  和  $R_2$  是氢或含 1 到 3 个碳原子的烷基, 但是  $R_1$  和  $R_2$  不能同时是烷基) 的化合物或组合物, 所说化合物的前驱体, 所说化合物的混合物, 前驱体的混合物, 以及所说化合物和前驱体的混合物去接触或洗涤上述气体物流, 其加入量应是在使 HCN 转化的条件下, 使至少大部分 HCN 被去除, 同时生成 HCN 大大减少的部分净化气流; 然后在使 HCN 转化的条件下, 再用含多硫化铵或多硫化钠或它们的混合物中的一种反应剂的有效量水溶液与上述部分纯化的气流接触, 从而生成进一步去除了 HCN 的净化气流, 同时生成硫氰酸铵或硫氰酸钠 (或其混合物) 的水溶液。

2. 权利要求 1 所要求的工艺, 其特征在于化合物是甲醛, 而该物质是以水溶液形式加入的。

3. 权利要求 2 所要求的工艺, 其特征在于反应剂是多硫化铵。

4. 权利要求 2 所要求的工艺, 其特征在于反应剂是多硫化钠。

5. 权利要求 2 所要求的工艺, 其特征在于反应剂是多硫化铵和多硫化钠的混合物。

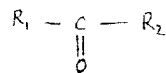
6. 权利要求 1—5 中任一项要求的工艺, 其特征在于气体物流是气化煤时所产生的合成气。

本发明是关于从气体物流中去除氰化氢的工艺过程。

各种气体物流中存在氰化氢会使去除其它杂质如  $H_2S$  或  $CO_2$  变得很复杂, 甚至给保证产品质量和污染控制带来困难。特别是, 在煤的气化过程中所产生的合成气中, 一般都有很少量的但值得注意的 HCN, 必须在利用前加以处理。

因此, 本发明的目的是要提供一种去除杂质 HCN 的切实有效方法, 而这种方法又具有很大的经济意义。

因此, 本发明提供了从含 HCN 杂质的气体物流中去除 HCN 的工艺过程, 它包括用分式中

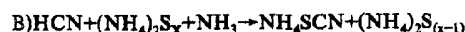
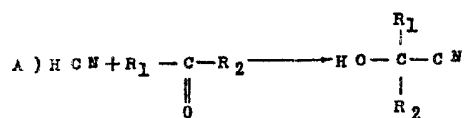


的化合物或组合物 (其中  $R_1$  和  $R_2$  是氢或含 1 至 3 个碳原子的烷基, 条件是  $R_1$  和  $R_2$  不能同时为烷基), 上述化合物的前驱体, 上述化合物的混合物, 前驱体的混合物, 上述化合物及其前驱体的混合物去接触或洗涤上述气体物流, 其加入量应是在使 HCN 转化的条件下, 使至少大部分 HCN 被去除, 同时生成 HCN 量大大减少的部分净化气流; 然后在使 HCN 转化的条件下再用含多硫化铵或多硫化钠或它们的混合物中的一种反应剂的有效量水溶液与上述部分纯化的气流接触, 从而生成进一步去除了 HCN 的净化气流, 同时生成硫氰酸铵或硫氰酸钠 (或其混合物) 的水溶液。

“前驱体”这一术语是指多种组合物, 在接触条件下, 它们能生成具有上述分子式的化合物中的一种或几种。这种纯化的气流可以回收、利用或送去进一步处理, 处理后至少一部分含多硫化钠或多硫化铵, 或者它们的混合物, 以及硫氰酸铵和/或硫氰酸钠的溶液可以连续地从接触区中去除。在溶液中含有硫氰酸钠时该溶液可经水解, 洗涤除气, 并在有硝化——脱硝菌种存在的情况下, 进行最终的生化处理。水解过程可在适当的温度和压力条件下完成。水解过程可以略去; 而加入氢氧化钠释出氨气进行再循环和/或回收, 然后硫氰酸盐只用生化处理就能破坏掉。生化处理残留下来的硫氰酸盐, 在溶液中生成硫酸钠并放出无害的氮气和二氧化碳。如前所述, 该工艺可以连续操作。这项发明的新奇综合工艺, 为避免生成氰化物络合物, 防止腐蚀和排出盐含量调节, 提供了最佳平衡。

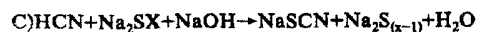
现以本文实例为例详细说明本发明。

本工艺的各个化学反应一般可表示如下:



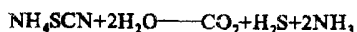
其中  $x$  为 2 到 5

或



其中  $x$  为 2 到 5

如果利用硫氰酸盐溶液水解, 那么其反应是:



按本发明处理的特殊类型的气体物流并不苛刻，这对熟悉该技术领域的人是显而易见的。任何含 HCN 而又希望将其除去的气体物流，而且它的其它成份并不与前面所提到要利用的物质发生重大反应，或不同多硫化铵发生反应，或没有严重的干扰，都可按本发明进行处理。特别适于本发明的气体物流或流出物，包括气化处理所生成的燃料气，即由煤、石油、油页岩，焦油沙等气化所生成的燃料气或流出气，其中有相当数量的 HCN。在该气化过程中，往往用水或气态液骤冷这些气体流出物。洗提液体所产生的气体物流可能含有 HCN，因而也可用本发明加以处理。这类物流中的氰化氢含量从痕量到 1% (体积)，然而本发明可以处理 HCN 含量从 0.002% (体积) 到大约 0.1% (体积)。

本发明的第一步工艺是按连续原理进行处理的有利实例，即该化合物或组合物连续地送到与含 HCN 气流相接触的反应区。该组合物可简单地注入到气流中去，或把它作为洗涤液或骤冷液的一部分加进去。任何时候都要使其加入量能使其气流中大部分 HCN 转化掉。熟悉本技术领域的人可以按 HCN 的浓度决定加入物的合适用量。一般说来加入物与氰化氢的克分子比为 0.6 比 2.0 均可用，但建议加入物与氰化氢的克分子比为 0.5 比 1。由于采取的技术措施可将加入物夹带甚至直接引入第二接触步骤或接触区，因而在本发明的第一步，没有必要使加入物都反应完。

部分纯化气体的第二次接触，即同多硫化物溶液接触，也能连续进行。因此，新制备的硫和硫化铵或多硫化铵，或多硫化钠，或它们的混合物被连续地送到第二接触区，而一部分(或“放出”的)铵的、钠的或混合的铵—钠硫氰酸盐溶液，则连续地从第二接触区除去。部分或全部这种放出物可以做为第一接触区的加料。制备料和放出物的量尤其决定于气体物流中所保留的 HCN 的浓度，因而不能准确给出。对本技术领域熟练的人可以适当调节溶液流速。

如前所述，在接触含 HCN 气流时第一次使用的加入物是为  $\text{R}_1\text{-C-R}_2$  ( $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是氢或含 1 到 3 个碳原子的烷基，前提是  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  不能同时为烷基) 的各种化合物，上述化合物的前驱体，上述化

合物的混合物，其前驱体的混合物，上述化合物及其前驱体的混合物。如上文定义的那样，“前驱体”这一术语是指多种组合物，在接触的条件下，它们能生成具有上述分子式的化合物中的一种或几种。适于用作上述组合物的是甲醛，或者是它的一个或多个前驱体，如多聚甲醛。这种化合物可作为水溶液加入，也可以使用其它溶剂。

第一次接触步骤的适宜条件，即合适的温度、压力，充分的接触时间，合适的 pH 值，加入物与 HCN 的合适比例，均用来达到 HCN 的转化。温度和压力变化范围很宽，特别是加入物作为骤冷和洗涤液的一部分加入时更是如此。同样，接触时间和 pH 值取决于所接触的气流，而且变化很大。一般情况下，熟悉本技术领域的人可以调整工艺条件以便提高 HCN 转化率。举例说，适宜的温度可以是 70℃ 到 340℃，尤以 100℃ 到 270℃ 更适宜，而适宜的压力在 100Psig (磅/平方英寸表压) 到 1000Psig，尤以 300Psig 到 600Psig 更适宜。总接触时间可以是 1 秒到 300 秒，在接触时如果 HCN 的含量并没有充分去除，则可能更长，系统的 pH 值可以是 6 到 9。

同样地，为使剩下的 HCN 转化成硫氰酸铵或硫氰酸钠，要有适宜的条件，即合适的温度、压力，充分的接触时间，正确的 pH 值和适当浓度的多硫化物水溶液。多硫化物接触时的温度为大约 20℃ 到 120℃，尤以 25℃ 到 110℃ 更为适宜。多硫化物溶液的 pH 值约 6 到 10，尤以 7.0 到 9.0 更为适宜。多硫化铵或多硫化钠(或它们的混合物)浓度以 0.001 到 1 克分子/升特别适宜，而以 0.01 到 0.05 克分子每升最佳。如果用碱 (NaOH) 调节 pH 值，熟悉本技术领域的人会知道将出现多硫化物的混合物。多硫化物溶液应以有效量加入，即保持充足的硫化物反应剂量来大大减少气体物流中的 HCN 量。通常，多硫化物溶液的硫量至少应为对 HCN 的化学计算量，而为化学计算量的 3 或 4 倍时更佳。为保持这种浓度可以经接触区加元素硫。供料气中含有  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  不干扰 HCN 的去除或转化，而  $\text{NH}_3$  实际上有助于使溶液更新。多硫化物溶液可在制备后连续加至接触区，有时亦可采取某些步骤就地生成一定量的多硫化物。气液接触时间可以在 0.1 到 1 分钟之间，尤以 0.2 到 0.5 分为佳。接触区的溶液停留时间可以在 10 分到 1

小时之间，如果接触时不能完全去除 HCN，时间会更长。熟悉该技术领域的人可选用适用的接触或洗提装置以便完成接触或洗提。

HCN 与加入物间的反应产物易于回收处置。例如，如果是在飘尘去除液中利用加入物，则可以先洗涤废气流然后再送去生化处理。在多硫化物接触步骤，可以把硫氰酸铵溶液送到水解区使之水解而产生  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ 。水解时必须有足量的水或供给足够的水。水解区温度很重要，在约 200°C 到约 300°C 之间，压力一般在 20 或 100 个大气压之间。水解过程中产生的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  可以根据需要回收、再循环或进一步处理。熟悉本技术领域的人会认识到，可以适当地回收和再循环，从而制备多硫化物中的硫或保持其浓度。硫氰酸铵水解并将硫分离之后，残余的物流可以进一步处理，或在其它装置运行中使用等。另外，如前所述，水解步骤可以略去；而在洗涤步骤把 NaOH 加入到溶液中去释放  $\text{NH}_3$ ，从而进行再循环和回收。如前所述，硫氰酸钠溶液可以生化处理法加以破坏。

#### 实例

为更全面地阐述本发明，特别对下列程序作一简要说明。各个数值仅是示范性的。

含 2.7%  $\text{H}_2$ ，80%  $\text{CO}$ ，1.4%  $\text{H}_2\text{S}$ ，0.02%  $\text{NH}_3$  和 0.02%  $\text{HCN}$ （均以重量计）的合成气流，它产生于煤不完全燃烧的装置中，其温度为 1450°C，压力为 375Psig（磅/英寸<sup>2</sup>表压），流率为 110 克/秒，在初步冷却并去除了其中的大部分飘尘后，进入去除细小微粒的湿法接触系统中。该气流以 24 克/秒的流率与重量含量为 0.1% 的甲醛水溶液接触，从而去除细颗粒并使合成气中的大部分 HCN 去除掉。此接触过程连续进行，而“用过的”溶液则排出去作进一步处理。

这种降低了 HCN 量的然而稍稍增加了  $\text{NH}_3$  的合成气通过第二接触区，在那里用大约 0.01N 的多硫化铵水溶液连续洗涤。该溶液的 pH 值为 8，系统的温度大约为 100°C。含硫氰酸铵的多硫化物以约 38 克/秒的流率从系统中去除。

从前面的介绍中显然可见，熟悉本技术领域的人可对本发明进行各种改进，然而这类改进都会包括在所附权利要求的范围之内。