



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103553006 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201310498565. 2

(22) 申请日 2007. 11. 30

(30) 优先权数据

06125297. 9 2006. 12. 04 EP

(62) 分案原申请数据

200780049058. 3 2007. 11. 30

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·奥斯特 W·罗泽 C·米勒

M·施特罗埃泽尔 A·托默

W·贝尔宁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C01B 21/14(2006. 01)

C01B 21/24(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 02/30549 A1, 2002. 04. 18,

WO 93/08121 A1, 1993. 04. 29,

CN 1200681 A, 1998. 12. 02,

审查员 卫立现

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

从气体混合物除去 NO 和 N₂O 的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种对来自用于通过用氢气催化还原一氧化氮以生产羟基胺或羟基铵盐的系统的废气进行再加工的方法,目的是利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气来生产羟基胺或羟基铵盐,此方法的特征在于在第一个分离阶段中从来自用于生产羟基胺或羟基铵盐的系统的废气选择性地分离出一氧化氮。

1. 一种对来自用于通过用氢气催化还原一氧化氮以生产羟基胺或羟基铵盐的装置的废气进行再加工的方法, 目的是利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气来生产羟基胺或羟基铵盐, 此方法包括在第一个分离阶段中从来自用于生产羟基胺或羟基铵盐的装置的废气选择性地分离出一氧化氮, 并且其中提供第二个分离阶段, 在此阶段中从来自第一个分离阶段的残余气体除去一氧化二氮,

其中选择性地除去一氧化氮的操作是在用于通过用氢气催化还原一氧化氮生产羟基胺或羟基铵盐的反应器中进行, 此反应器是为了完全转化一氧化氮设计的, 并且此反应器是位于主反应器下游的单独反应器, 其中所述位于主反应器下游的单独反应器具有比主反应器低30-60%的时空产率, 基于羟基胺或羟基硫酸铵计。

2. 权利要求1的方法, 其中利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气来生产羟基胺或羟基铵盐的操作是通过循环到用于生产羟基胺或羟基铵盐的装置中来进行的。

3. 权利要求1或2的方法, 其中在第一个分离阶段中选择性地除去一氧化氮的操作是通过选择性地吸收到合适的吸收剂上进行的。

4. 权利要求3的方法, 其中吸收剂是含过渡金属的固体或液体材料, 它们作为亚硝酰配合物可逆地与一氧化氮结合。

5. 权利要求4的方法, 其中吸收剂是硫酸亚铁溶液。

6. 权利要求1的方法, 其中一氧化二氮通过变压吸收到固体或液体吸收剂上而被选择性地除去。

7. 权利要求1的方法, 其中一氧化二氮通过合适的膜工艺除去。

8. 权利要求1的方法, 其中一氧化二氮通过在合适催化剂的存在下反应形成氨而被选择性地除去。

9. 权利要求8的方法, 其中通过一氧化二氮反应获得的氨被加入用于生产一氧化氮的氨燃烧炉中。

10. 权利要求1的方法, 其中一氧化二氮通过与氢气反应形成氮气和水而被选择性地除去。

11. 权利要求10的方法, 其中反应以加热方式在高于500℃的温度进行。

12. 权利要求10的方法, 其中反应按催化方式进行。

13. 权利要求12的方法, 其中反应在催化剂的存在下进行, 催化剂包含银、钯、铂或铜中的一种或多种金属或者一种或多种这些金属的化合物作为活性组分。

14. 权利要求1或2的方法, 其中包括第三个分离阶段, 在此第三个分离阶段中从来自第二个分离阶段的废气, 从氮气和在用于生产羟基胺的工艺中呈惰性的其它组分除去氢气。

15. 一种生产羟基胺或羟基铵盐的方法, 包括通过权利要求1或2的方法再加工废气。

16. 权利要求15的方法, 其中将在废气的再加工中产生的有价值物质一氧化氮和氢气中的至少一种循环到生产羟基胺或羟基铵盐的装置中。

从气体混合物除去NO和N₂O的方法

[0001] 本申请是中国专利申请200780049058.3的分案申请,该中国专利申请的申请日为2007年11月30日,发明名称是“从气体混合物除去NO和N₂O的方法”。

发明领域

[0002] 本发明涉及一种对来自用于通过用氢气催化还原一氧化氮以生产羟基胺或羟基铵盐的装置的废气进行再加工的方法,目的是利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气来生产羟基胺或羟基铵盐。

[0003] 现有技术背景

[0004] 在通过用氢气催化氢化一氧化氮来生产羟基胺或羟基铵盐的过程中,一氧化二氮尤其作为副产物产生。在这种情况下,氢气大量过量使用,并且一氧化氮仅仅部分反应。这产生了废气,废气含有氢气、一氧化氮、一氧化二氮和惰性气体。这些混合物不能直接循环到合成过程中,因为否则一氧化二氮将累积,并将形成氢气、一氧化氮和一氧化二氮的爆炸性混合物。另外,羟基胺合成工艺的废气含有氮气,氮气也将在循环至工艺的情况下累积,导致时空产率明显降低。所以,通常燃烧废气,在这种情况下释放的能量可以用于产生水蒸气。但是,在经济上更方便的是分离出在废气中存在的有价值物质,特别是一氧化氮和任选的氢气和一氧化二氮,并在合适时将它们循环到工艺中。但是,在这种情况下,特别是在生产羟基胺的工艺中呈惰性且因此累积的一氧化二氮必须不能循环,因为如上所述,这导致爆炸性混合物。另外,也必须避免氮气的累积,因为如上所述会明显降低时空产率。

[0005] 所以,已经建议了许多方法,其中将来自羟基胺合成工艺的含有氢气、一氧化氮、一氧化二氮和惰性气体的废气中的一氧化二氮与此废气中的其余组分分离开。

[0006] 为此,例如DE-A03244370描述了一种在分子筛上的变压吸附方法。此方法的缺点是气体混合物含有不含自由基的攻击性组分一氧化氮,并快速攻击吸收材料,从而需要经常更换吸收材料。另外,避免爆炸性混合物与高的工艺成本有关。

[0007] WO-A02/30549描述了另一种从羟基胺生产工艺的废气分离出一氧化二氮的方法,更具体而言是通过使用半透膜。在此方法中,一氧化氮的攻击性同样引起膜的有限稳定性,进而导致工艺的有限经济有效性。

[0008] EP-A0919278的方法提出在合适的贵金属催化剂存在下将来自羟基胺合成工艺的废气还原成氨。所形成的氨可以然后通入到生产一氧化氮的工艺中,一氧化氮是合成羟基胺的原料,而氢气可以直接循环到羟基胺的合成工艺中。但是,此方法的缺点是尽管达到高的转化率和完全去除了氮氧化物,但是氨的选择性较低,例如对于一氧化二氮是46%,或对于一氧化氮是67%,使得相当部分的氮氧化物未使用就损失了。另外,有形成爆炸性硝酸铵和累积次要组分、尤其甲烷和一氧化碳的危险,这导致羟基胺合成工艺中的催化剂中毒。

发明内容

[0009] 另一方面,本发明的目的是提供一种对来自用于通过用氢气催化还原一氧化氮以生产羟基胺或羟基铵盐的装置的废气进行再加工的经济可行的方法,目的是再利用在所述

废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气。

[0010] 此目的通过一种对来自用于通过用氢气催化还原一氧化氮以生产羟基胺或羟基铵盐的装置的废气进行再加工的方法实现,目的是通过循环到用于生产羟基胺或羟基铵盐的装置中来利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气,此方法包括在第一个分离阶段中从来自用于生产 羟基胺或羟基铵盐的装置的废气选择性地分离出一氧化氮。

[0011] 优选,对在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选地氢气的利用是通过循环到用于生产羟基胺或羟基铵盐的装置中来进行的。发现在这种情况下,必要的是为了再次利用在所述废气中存在的至少一部分一氧化氮和任选的氢气,加入羟基胺生产工艺的废气以在第一个分离阶段中选择性地除去一氧化氮。

[0012] 用氢气催化还原一氧化氮的操作一般在30-60℃在共同使用强无机酸和任选加入盐的情况下进行,强无机酸尤其是硫酸或磷酸,盐尤其是上述酸的铵盐。一般,这从4-6种常规的含水酸开始。作为催化剂,可以使用悬浮的贵金属催化剂,尤其是负载的铂催化剂,特别是已经证明有利地使用石墨作为载体。催化剂的活性和选择性可以通过用有机或无机化合物处理来设定,尤其是硫化合物。这种方法例如参见DE-C1177118。

[0013] 反应在大量氢气过量的情况下进行,并且一氧化氮仅仅部分地反应。这产生了废气,其组成通常包含50-90体积%的氢气、0.5-25体积%的一氧化氮、0.5-15体积%的一氧化二氮、0-20体积%的氮气和0-18体积%的水。

[0014] 根据本发明,在第一个分离阶段中从废气绝对地分离出一氧化氮。这确保了一氧化氮不会攻击在随后分离阶段中所用的材料,并且来自废气的一氧化氮可以基本完全地用于产生羟基胺,这避免了在随后分离阶段中的部分损失。

[0015] 在一个特别优选的工艺方案中,选择性地除去一氧化氮的操作可以在用于生产羟基胺或羟基硫酸铵的反应器中进行,此反应器是为了完全转化一氧化氮设计的。特别是,可以以此方式在位于羟基胺合成工艺的主反应器下游的单独反应器中除去一氧化氮。在此情况下,基于羟基胺或羟基硫酸铵计,此反应器的时空产率可以比主反应器的时空产率低30-60%。

[0016] 在另一个实施方案中,在第一个分离阶段中选择性地除去一氧化氮的操作可以通过吸收到合适的吸收剂上来进行。合适的吸收剂特别是含过渡金属的固体或液体材料,它们作为亚硝酰配合物可逆地与一氧化氮结合。例如,硫酸铁在水溶液中形成亚硝酰配合物,后者可以在高温下分裂恢复成原始化合物。

[0017] 另外,也可以使用含过渡金属的固相吸收剂,例如过渡金属交换的沸石。

[0018] 在第二个分离阶段中,可以从在第一个分离阶段中除去一氧化氮之后保留的残余气体选择性地除去一氧化二氮。为此,可以使用物理方法,其基于气体的不同吸收性质,特别是对液体或固体吸收剂的变压吸收,以及膜工艺或低温分级。在这种情况下,一氧化二氮可以作为有价值的材料分离。

[0019] 可以考虑的化学方法特别是反应形成氨,或氮气和水。

[0020] 在一个实施方案中,在第二个分离阶段中,一氧化二氮选择性地在合适催化剂的存在下反应形成氨,例如参见前面EP-A0919278所述的方法,或如JP-A54136598所述在含镍或钴的沸石催化剂的存在下反应。通过一氧化二氮反应获得的氨可以优选被加入用于生产

一氧化氮的氨燃烧炉中。

[0021] 在另一个实施方案中,在第二个分离阶段中,用氢气选择性地还原一氧化二氮,形成氮气和氨。这在加热途径中在高于500℃的高温下也是可能的,或可以按催化方式进行。

[0022] 适合用于将一氧化二氮催化还原成氮气和氨的催化剂是各种过渡金属催化剂,其含有金属组分、氧化物组分或金属组分和氧化物组分的混合物。合适的催化剂是例如基于沉积在载体材料上的铂、钯、银或金粒子。另外,合适的催化剂是过渡金属掺杂的沸石或不含过渡金属的沸石,以及基于铜-锌-铝尖晶石和其它氧化铜或氧化铁在二氧化钛上的催化剂。特别合适的催化剂是基于属于贵金属的铂、钯和/或银,以及基于铜的制剂。优选这样的催化剂,其含有铂、银、钯或铜中的一种或多种金属或这些金属的一种或多种化合物作为活性组分,有利地负载在含氧化铝的载体材料上,特别是点燃温度低于100℃的那些催化剂。

[0023] 为了避免在用于催化还原一氧化二氮的催化剂床中夹带来自羟基胺合成工艺的催化剂毒物,尤其是硫酸,含有一氧化二氮的废气流可以经过吸收剂塔或经过涤气塔。从用于催化还原一氧化二氮的催化剂床离开的气体可以含有少量的氨,这些氨可以在次要反应中形成。氨也可以例如在吸收剂塔或涤气塔中分离,但是氨也可以至少部分地从催化还原一氧化二氮的废气中作为氨溶液通过冷凝分离。此外,也可以先通过从催化还原一氧化二氮的废气流冷凝或吸收分离出水,然后以纯的形式分离出氨。

[0024] 因为羟基胺装置的废气一般也含有惰性氮气,或可以另外在第二个分离阶段的化学工艺中形成惰性氮气,所以有利的是在第三个分离阶段中使第二个分离阶段的残余气体进行从氮气和在用于生产羟基胺的工艺中呈惰性的其它组分除去氢气的操作。为此,膜工艺是特别合适的。

[0025] 本发明还涉及一种生产羟基胺或羟基胺盐的方法,其中通过上述方法之一再加工来自羟基胺或羟基胺盐合成工艺的废气,特别是将通过在废气的再加工中产生的有价值产物一氧化氮和氢气之一用于生产羟基胺或羟基胺盐。优选这样的方法,其中将在再加工废气中产生的有价值物质一氧化氮和氢气中的至少一种循环到羟基胺合成工艺中。

[0026] 用于羟基胺生产工艺的一氧化氮和氢气在不回收的情况下的进料数据的比较显示基于每吨羟基胺计,需要1420Nm³的氢气和800Nm³的一氧化氮,但是在使用本发明除去一氧化氮和氢气且循环到羟基胺装置中的方法的情况下,仅仅需要1146Nm³的氢气和692Nm³的一氧化氮。

[0027] 下面通过实施例更详细地描述本发明。

[0028] 实施例1

[0029] 在用于合成羟基硫酸铵的反应器中选择性地除去一氧化氮

[0030] 在50m³的搅拌釜中,连续地泵送30g/l的催化剂(0.5%Pt在石墨上)在硫酸(16.6重量%)中的32m³/h的悬浮液。在搅拌釜中的液面是约75%。在39.2℃向在搅拌釜中的液体引入来自羟基胺生产装置的1100Nm³/h的废气,此废气含有73.9体积%的H₂、18.0体积%的NO、3.8体积%的N₂O和4.3体积%的N₂。在这种情况下,NO基本上完全地反应,形成羟基硫酸铵。450Nm³/h的含有84.4体积%H₂、0.1体积%NO、6.8体积%N₂O和 8.7体积%N₂的废气离开搅拌釜。基于NO的转化率是99.8%。

[0031] 第二个分离阶段:

[0032] 催化还原一氧化二氮形成氮气和氨

[0033] 在管式反应器(直径25mm)中,加入20ml石英玻璃碎片和20ml催化剂碎片的混合物。在入口和催化剂床中心检测催化剂床的温度。通过预热段逐步加热来自羟基胺合成工艺的被引入催化剂床中的废气流,此废气流含有73.3体积%的 H_2 、8.9体积%的 N_2O 、5.6体积%的水和12.2体积%的 N_2 ,并且总体积流速是200Nl/h。研究具有不同银含量的负载在 Al_2O_3 上的含银催化剂在点燃行为方面的性能。这些催化剂如下制备:用硝酸银水溶液浸渍 $\gamma-Al_2O_3$ 载体(孔体积0.7ml/g,比表面积200m²/g),随后在700℃煅烧。下表1总结了在达到50%转化率和完全转化率时的床中心温度。

[0034] 表1

[0035]

催化剂	T(50%)[℃]	T(100%)[℃]
14%Ag在 Al_2O_3 上	82	158
5%Ag在 Al_2O_3 上	82	155
1%Ag在 Al_2O_3 上	134	214
0.1%Ag在 Al_2O_3 上	233	340

[0036] 实施例2

[0037] 第二个分离阶段:

[0038] 催化还原一氧化二氮形成氮气和水

[0039] 在管式反应器(直径25mm)中,加入30ml石英玻璃碎片和10ml催化剂碎片的混合物。在入口和催化剂床中心检测催化剂床的温度。通过预热段逐步加热被引入催化剂床中的气流,总体积流速是100Nl/h。然后引入具有以下组成的气体混合物:73.4体积%的 H_2 、3.1体积%的 N_2O 、17.6体积%的 N_2 和5.9体积%的 H_2O 。

[0040] 对比例2C

[0041] 在按照实施例2的工序催化还原一氧化二氮之后,向管式反应器通入一氧化二氮和一氧化氮的混合物,使得气体组成是74.1体积%的 H_2 、1.4体积%的 N_2O 、0.9体积%的NO、18.6体积%的 N_2 和5体积%的 H_2O 。

[0042] 下表2给出了在达到50%的一氧化二氮或一氧化氮转化率时的床中心温度。

[0043] 表2

[0044]

催化剂	T (50% N_2O) [℃]	T (50%NO) [℃]
实施例 2: 14%Ag 在 Al_2O_3 上 (无 NO)	69	-
实施例 2C: 14%Ag 在 Al_2O_3 上 (有 NO)	99	81

[0045] 上表显示通过本发明的方法,可以按照简单的方式在第一个工艺步骤中从来自羟基胺合成工艺的废气选择性地除去一氧化氮,并且能在非常简单的用于还原氮氧化物的非特定催化剂的存在下在第二个分离步骤中对废气再加工以除去一氧化二氮,更具体地在氧化铝负载的含银催化剂的存在下。

[0046] 根据表2,对于NO和 N_2O 的混合物,即使在81℃的床中心温度下也能达到50%的NO转

化率,而直到99℃也没有达到50%的N₂O转化率。

[0047] 所以,在没有根据本发明在第一个分离阶段中除去一氧化氮的情况下不可能为了再加工来自羟基胺合成工艺的废气而使用这些简单的非特定催化剂,这是因为在这种情况下,一氧化氮更容易在较低的床温度被还原,所以为了利用来自通过催化还原进行的羟基胺合成工艺的废气,必须首先开发对于一氧化二氮的十分专门的催化剂。