

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01C 3/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818066.9

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307103C

[22] 申请日 2003.7.29 [21] 申请号 03818066.9

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 30 [33] US [31] 10/209,258

[86] 国际申请 PCT/US2003/023699 2003. 7. 29

[87] 国际公布 WO2004/011374 英 2004. 2. 5

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 28

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 T·H·金

[56] 参考文献

US4287162A 1981. 9. 1

US2899274A 1959. 8. 11

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 王景朝

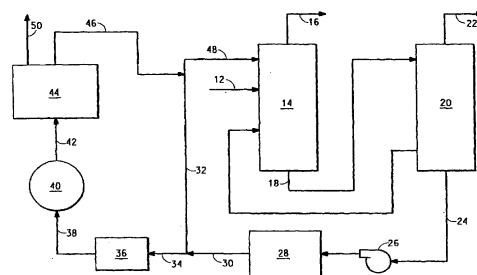
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称

含氰化氢、氨和水的气体的除氨方法

[57] 摘要

一种从含氰化氢、氨和水的的气体中除去氨的方法，首先使气体同磷酸铵水溶液接触除去气体中的氨，然后使产生的磷酸铵溶液通过电解池从而使草酸盐和甲酸盐转变为氢和二氧化碳。



1. 一种从含氰化氢、氨和水的气体中除去氨的方法，包括：
 - a. 使该气体与第一磷酸铵水溶液接触，产生基本上不含氨的 HCN 气体和第二磷酸铵水溶液，其中第一磷酸铵水溶液具有铵离子对磷酸根离子为 1—1.5 的第一摩尔比，第二磷酸铵水溶液具有高于第一摩尔比的铵离子对磷酸根离子的第二摩尔比，所述第二磷酸铵水溶液含有草酸铵和甲酸铵；
 - b. 蒸馏第二磷酸铵溶液产生氨气和第三磷酸铵溶液，第三磷酸铵溶液具有低于第二摩尔比的铵离子对磷酸根离子的第三摩尔比，所述第三磷酸铵溶液含有草酸铵和甲酸铵；
 - c. 冷却所述第三磷酸铵溶液得到第四磷酸铵溶液；
 - d. 使第四磷酸铵溶液通过至少一对电极之间，所述至少一对电极上加有直流电压，能够产生足够的电流以氧化所述草酸铵和甲酸铵，从而产生含有二氧化碳和氢的氧化产物以及基本上不含草酸铵和甲酸铵的第五磷酸铵溶液；和
 - e. 从第五磷酸铵溶液中分离出氧化产物。

含氰化氢、氨和水的气体的除氨方法

发明背景

氢氰酸（或“氰化氢”）（HCN）可以通过氨和天然气（甲烷）及含氧气体在适当催化剂的存在下、在转炉内于高温下进行反应（US1,934,838）而进行工业化生产。转炉排出的气体含有未反应的氨及少量草酸和甲酸（或草酸和甲酸的前体）。未反应的氨是通过在氨吸收器中使转炉排气与磷酸铵水溶液接触而在吸收器中与 HCN 分离。在磷酸铵溶液中初始铵对磷酸盐的摩尔比是 1-1.5，此溶液可被称为“贫磷酸铵溶液”。草酸和甲酸在水溶液中消失，转变为草酸盐和甲酸盐。吸收后，磷酸铵溶液中最终的铵对磷酸盐的摩尔比的范围是 1.5-2.0，此溶液可被称为“富磷酸铵溶液”。在蒸馏塔（氨汽提塔）中，用水蒸汽汽提富磷酸铵溶液中的氨而将其转变成贫磷酸铵溶液。由此得到的贫磷酸铵溶液在氨吸收器中被重复利用。氨汽提塔中的蒸馏操作未除去草酸盐和甲酸盐。结果这些化合物聚积在磷酸铵溶液中。存在的草酸盐和甲酸盐化合物可导致侵蚀和使工艺设备出现故障。超过 1% 的草酸盐浓度和超过 3% 的甲酸盐浓度是不理想的。因此，必须将一部分磷酸铵溶液作为废料从回路清除。废物处理成本与该清除有关。此步骤也需要补充额外的磷酸铵溶液，导致成本增加。

已知磷酸铵溶液的凝固点随其浓度的增加而降低。在如上所述的方法中，氨吸收器是在约 55℃ 的温度下工作的。贫磷酸铵溶液中存在的草酸盐和甲酸盐促进溶液凝固点的升高。但是，即使有草酸盐和甲酸盐存在，磷酸铵溶液浓度的上限值为约 35%，以避免磷酸铵溶液的凝固及因溶液凝固造成的设备堵塞。但是，如果能从贫磷酸铵溶液中除去草酸盐和甲酸盐，凝固点就会降低，结果是能使用较高浓度的磷酸铵溶液而不会出现凝固的危险。这种较高的磷酸铵浓度会提高生产能力。

因此，理想的是提供一种生产 HCN 的方法，其中的草酸盐和甲酸盐化合物被持续地分解，从而避免其在此过程中聚积而增加基本清除步骤，并且允许使用较高浓度的贫磷酸铵，使生产能力增加。

发明概要

在本发明中，利用电化学电池使磷酸铵溶液中存在的草酸盐和甲酸盐化合物连续地分解为二氧化碳和氢。所以不需要持续地进行清除。因此，降低了废物的产生，并节省了处理废物所需的费用。还降低了补充磷酸铵溶液的需求。草酸盐和甲酸盐化合物浓度的降低导致磷酸铵溶液的凝固点降低。这种降低允许使用磷酸铵浓度较高的磷酸铵溶液，因此提高了生产能力。

因此，本发明提供一种从含氰化氢、氨和水的的气体中除去氨的方法，包括：

a. 使该气体与第一磷酸铵水溶液接触，产生基本上不含氨的 HCN 气体和第二磷酸铵水溶液，其中第一磷酸铵水溶液具有铵离子对磷酸根离子的第一摩尔比，第二磷酸铵水溶液具有铵离子对磷酸根离子的第二摩尔比，该第二摩尔比高于第一摩尔比，所述第二磷酸铵水溶液含有草酸铵和甲酸铵；

b. 蒸馏该第二磷酸铵溶液得到氨气和第三磷酸铵溶液，第三磷酸铵溶液具有低于第二摩尔比的铵离子对磷酸根离子的第三摩尔比，并且含有草酸铵和甲酸铵；

c. 冷却所述第三磷酸铵溶液得到第四磷酸铵溶液；

d. 使第四磷酸铵溶液通过至少一对电极之间，所述至少一对电极上加有 DC 电压、能够产生足够的电流以氧化所述草酸盐和甲酸盐，从而产生含有二氧化碳和氢的氧化产物以及基本上不含草酸盐和甲酸盐的第五磷酸铵溶液；和

e. 从第五磷酸铵溶液中分离出氧化产物。

附图简述

附图包括两幅图。图 1 示出了一种采用本发明方法的方框图，图 2 示出了本发明中使用的电解池的示意图。

发明详述

现在参考图 1，示出了实施本发明的设备 10 的方框图。

从 HCN 转炉（未示出）中排放的废气 12 通入含有磷酸铵溶液（贫磷酸铵溶液）（未示出）的氨吸收器 14 中，所述磷酸铵溶液具有铵离子对磷酸根离子的初始比率。氨吸收器可以是含不锈钢填充材料的填充塔。贫磷酸铵溶液从其与转炉废气密切接触处滴下，并吸收废气中的氨。该填料提供了良好的接触。

不含氨的 HCN 气流 16 离开氨吸收器 14 的顶部作进一步处理或使用。铵离子对磷酸根离子比率高于贫磷酸铵溶液（富磷酸铵溶液）的磷酸铵溶液的料流 18 离开氨吸收器并通入氨汽提塔 20 中。氨汽提塔可以是一个具有多个塔盘

的蒸馏塔。通过蒸馏塔的再沸器部分（未示出）提供的热量产生水蒸汽，从而迫使氨从富磷酸铵溶液中解吸附。富磷酸铵溶液通过这种作用转变成贫磷酸铵溶液。

氨和水蒸汽的气流 22 离开氨汽提塔 20 的顶部以再利用。贫磷酸铵溶液的料流 24 流过泵 26，并通过冷却器 28 被冷却以产生冷却的贫磷酸铵溶液的料流 30。料流 30 被分成两部分：料流 32 和料流 34。

料流 34 在冷却器 36 中被进一步冷却得到料流 38。料流 38 被供入到过滤器 40 中。该过滤器除去料流 38 中的粒状污染物以产生基本上不含粒状物的料流 42，并将其供入电解池 44 中。

现在参考图 2，示出了本发明使用的电解池 44 的示意结构。在此电解池中，在约 7000 安培的电流下，一对或多对电极 52、54 施加了 3.5-4.0 的直流电压。电解池的阳极 52 优选为一个涂有氧化铈的钛丝细筛。电能使过滤料流 42 中存在的甲酸盐和草酸盐的至少一部分转变为二氧化碳和氢，它们作为料流 50 随同水电解产生的一些氧气离开电解池。

含有二氧化碳和氢的料流 50 作为废气离开电解池。电解池产生了同料流 32 混合的基本上不含甲酸盐和草酸盐的贫磷酸铵溶液 46。混合的贫磷酸铵溶液料流 48 被供入氨吸收器 14 中。料流 48 的温度应在 50-60℃ 的范围内以实现氨的良好吸收。

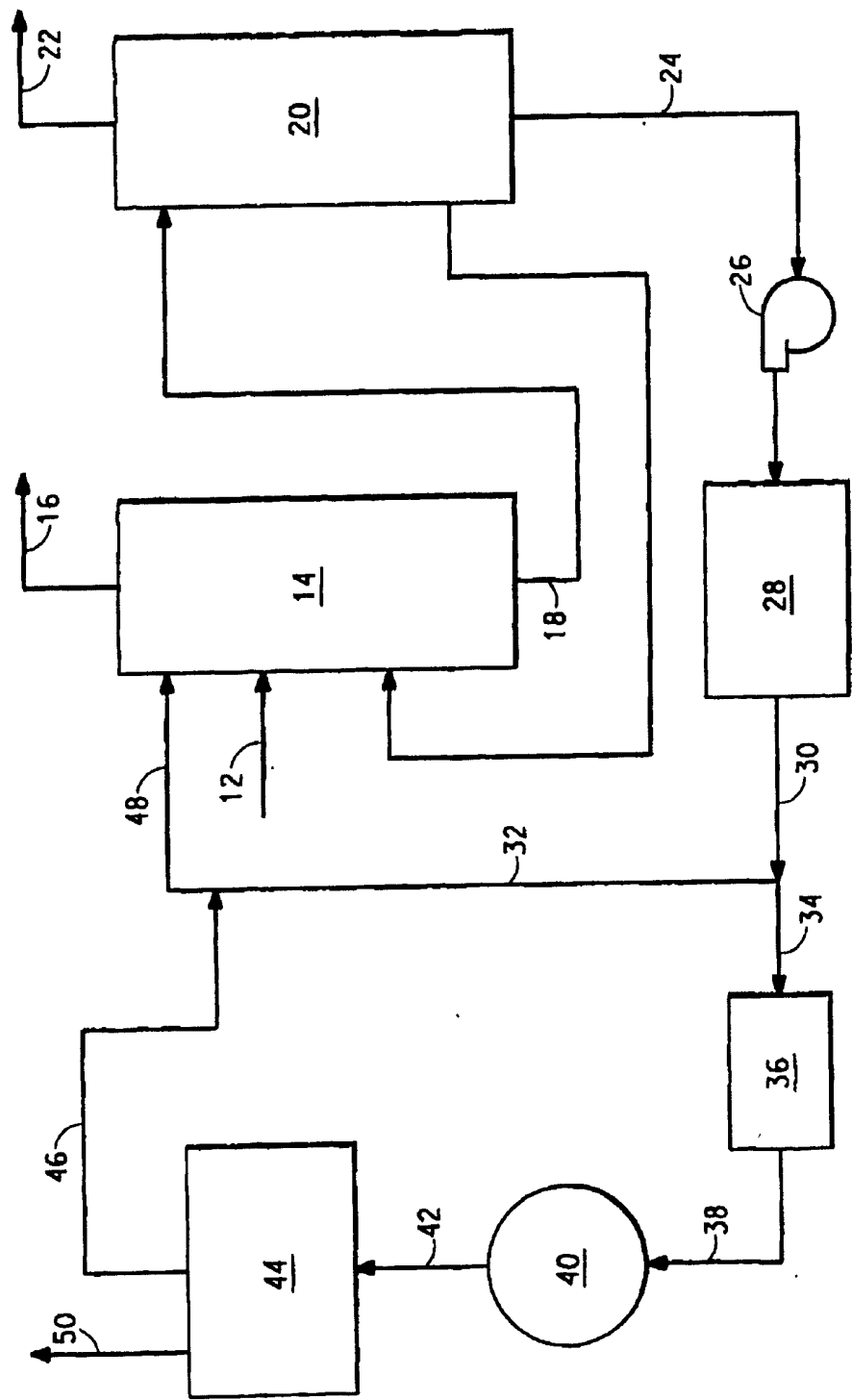


图 1

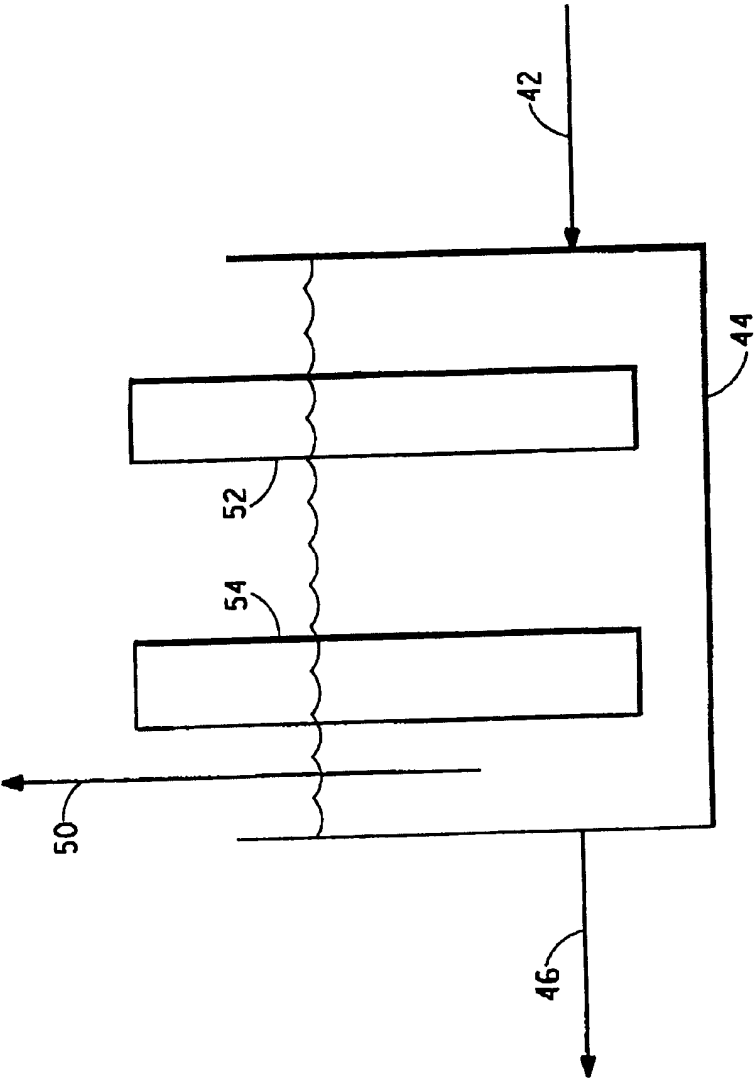


图 2