



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00815777.4

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207085C

[22] 申请日 2000.11.9 [21] 申请号 00815777.4

[30] 优先权

[32] 1999.11.24 [33] RU [31] 99124383

[32] 2000.11.1 [33] US [31] 09/703,741

[86] 国际申请 PCT/US2000/031251 2000.11.9

[87] 国际公布 WO2001/037976 英 2001.5.31

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.16

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·S·戴克曼 V·Y·帕斯托尔

A·齐宁科夫 J·W·福尔默

W·D·凯特 B·N·格耶尔

审查员 代玲莉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 清洗工业废气的方法

[57] 摘要

本发明涉及环境保护领域并可用于清洗含有引起玷污催化剂的树脂生成的产物的工业废气。据建议清洗芳族和脂肪族化合物的废气是采用首先将废气通过由防护床(保护钯催化剂)组成的催化剂组合物,防护床的比表面积为 $0.2 - 1.0 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,它最初在 $800 - 1350^\circ\text{C}$ 焙烧,和第二步通过钯催化剂床($0.1 - 3\%$ 钯,沉积于活性氧化铝上)。所建议的方法能够清洗有害物质(例如甲醇、枯烯)的工业废气,其破坏程度在芳族氢过氧化物存在下不少于 $97 - 98\%$,芳族氢过氧化物引起其他催化体系上树脂的形成和催化剂污损。

1. 一种处理工业废气的方法，所述的废气含有桔烯、氢过氧化桔烯、甲醇和甲酸，该方法包括首先将废气在氧存在下通过一个由催化剂构成的防护床，然后将废气通过一个由钨催化剂构成的床层，处理过程中催化剂和废气的温度保持在 120 - 160℃；

其中，钨催化剂是由钨和活性氧化铝载体构成，其中以钨催化剂重量为基准，钨在钨催化剂中的含量为 0.1 - 3 重量%；

- 防护床中的催化剂以该催化剂重量计具有以下组成：5.0 - 30.0% 的氧化铝，0.1 - 1.5% 的二价氧化铁，0.1 - 5.0% 的氧化镁，0.1 - 5.0% 的氧化钙，0.1 - 3.0% 的氧化钾，0.1 - 3.0% 的氧化钠，0.1 - 3.0% 的四价氧化钛，其余为氧化硅；并且防护床在使用前于 800 - 1350℃ 的温度焙烧，防护床的比表面积为 $0.2 - 1.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；

且防护床中的催化剂与钨催化剂床中的催化剂的重量比为 0.5:1 - 2:1.

清洗工业废气的方法

本申请是 U.S.非临时申请，是基于俄罗斯申请 No. 99124383 并要求它的优先权，因此它被收入供参考。

本发明提供一种从作为酚生产中的副产物产生的废气流中除去挥发性有机物的方法。具体地，本发明提供一种自废气流中除去甲醇和枯烯的方法，同时避免由于酚焦油的生成而使催化剂失活。

如果废气含有少量有机杂质，则除杂时要使用严格的等温条件。这类方法的履行包括向反应物加有效量的热。不同的催化体系可用作自废气中除去有机杂质的工业催化剂。一些催化剂含有贱金属，例如铬、钴、锆（俄罗斯专利 No. 2050976），镁（美国专利 No. 4673558），锰、铜（俄罗斯专利申请 No. 95102026）的氧化物。另一些催化剂含有贵金属，例如铂（美国专利 NO. 5702836），钯和银（美国专利 No. 4673556）。近来，由贵金属载在复合氧化物载体上组成的催化体系广为流行（美国专利 No. 5585083），尤其是第 VIII 族金属在钛和铈的氧化物上（美国专利 No. 4716859），或例如钯和铑在铈氧化物上（美国专利 No. 4919903）。

清洗 C_3 烃和含氧化合物（包括无机氧化物）的废气的最普遍的方法公开于美国专利 No. 5292991，它描述了一种在 600℃ 温度在含有钯和钯联合沉积在被锆和钛氧化物改性的 ZSM 型沸石上的催化剂存在下进行的方法。这一方法可达到 98.1% 的烃转化率。这一方法的缺点是需将蒸汽和气流，通常是富含氮气和蒸汽，加热到高温。还有，此法仅对清洗轻质烃的气流有效，这类烃不引起催化剂的树脂化。

已研制出含贵金属的催化组合物用于处理特定的一些有机化合物。例如按照 US No. 5653949 的一种清洗有机溴化合物废气的已知低温方法是利用含有在锆、镁、铈和钴的氧化物上的铂族金属的催化剂，推荐使用在氧化铈上的钯/铑催化剂，以在清洗甲醇和甲醛时减低气流被加热所达到的温度。这一方法使减低反应温度至 150℃ 成为可能。此法的缺点是仅能从废气流中除去甲醇和甲醛。因此，如果气流含有芳族氢过氧化物，它们引起催化剂树脂化，则这种方法是无效的。

美国专利 No. 5009872 描述了一种清洗工业废气的方法，这些废气含有醛、醇和酮类，最高为 5 个碳原子的，在低温（不高于 150℃）下，应用含有最高 22% 的至少两种支持在特定的疏水载体上的贵金属的催化剂体系。此法可清除废气流中 90% 的乙醇和 93% 的甲醛。该法的缺点仍是只能清洗为数不多的有机化合物的废气，它们的存在并不引起催化剂的树脂化（例如甲醇、乙醇、丙酮和甲醛）。

最接近于所建议方法的清洗含氧有机化合物废气的方法是使废气在沉淀于包括氧化铝在内的载体上的 0.03-3.0% 钨的催化剂上通过。这一方法在美国专利 No. 4450244 中有述。按照美国专利 No. 4450244，此法在氧存在下于高温（即 350 或 400℃）进行，在 350℃ 下可保证各种含氧有机化合物的净化达到 88-96% 的水平，在 400℃ 达到 98-100% 的水平。此法的优点是与先前某些专利中所述的催化剂相比贵金属的含量低和可提供较高的净化有机含氧化合物的程度。该法的缺点是：1) 需要将气流加热至高温，和 2) 由于催化剂树脂化的结果不能清洗在有机氢氧化物存在时指定的化合物的气流。

鉴于上述，要开展的工作在于研究出一种有效的清洗工业废气，包括含氧化合物，其中的芳族氢过氧化物的方法。

这里所述的防护床早期用于 1) 在 4,4-二甲基-1,3-二噁烷（DMD）合成期间形成的副产物的热分解，和 2) 在由甲醛和异丁烯合成异戊二烯过程中在 DMD 分解时得到的吡喃部分的热分解（俄罗斯专利 1695631，和俄罗斯专利 88186, 7/14/83）。在这些专利中，经受热分解的产物由吡喃和二噁烷型化合物组成，它们的性质与废气中存在的芳族氢过氧化物的化合物大大不同。

发明概述

为了简化利用减低废气（包括芳族氢过氧化物、枯烯还有甲酸）清洗温度的方法的技术，建议如下述进行该方法。

这里所说的废气含有芳族氢过氧化物杂质（例如氢过氧化枯烯）。典型的废气含有枯烯、氢过氧化枯烯、甲醇和甲酸。

为了除去杂质，先将废气通过防护床，然后通过钨催化剂。防护床保护钨催化剂免受分解的有机杂质的干扰，它们使钨催化剂由于焦油的生成而失活。这使得该方法是可行的，因为钨催化剂价格昂贵，并且在实用方法中经常不能被替换。

防护床的表面积为 $0.2-1.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，在应用前于 $800-1350^\circ\text{C}$ 温度下焙烧，焙烧后，防护床含有氧化铝、氧化铁(II)、氧化镁、氧化钙、氧化钾、氧化钠、氧化钛(IV)和氧化硅，它们的质量比(%)如下：

氧化铝	5.0-30.0
氧化铁(II)	0.1-5.0
氧化镁	0.1-5.0
氧化钙	0.1-5.0
氧化钾	0.1-3.0
氧化钠	0.1-3.0
氧化钛(IV)	0.1-3.0
氧化硅	(剩余部分)

5

钯催化剂含有 0.1-3% 支持在活性氧化铝上的钯，优选的这类催化剂是 Sud Chemie T-2864F 催化剂，它含有 0.7 重量 % 在试铝灵(alumina) 1/20" 挤出物上的钯，预还原态，堆密度为 35lb./ft^3 。

在本发明的一个优选具体实施方案中，防护床与钯催化剂床的重量比为 0.5 : 1-2 : 1。

优选本方法保持两种催化剂的温度在 $120-160^\circ\text{C}$ 进行。

在操作时，废气首先通过有氧存在的防护床。接着，废气通过钯催化剂。在含有甲酸的废气情况下，防护床尽除甲酸，用此避免了钯床上焦油的生成。钯床对于氢过氧化枯烯的除去是有效的。

15 所建议的方法可能净化有害物质（例如甲醇、枯烯）的废气，对它们的破坏程度不低于 97-98%，在某些化合物（例如芳族氢过氧化物）存在时，它们引起其他催化组合物上树脂的生成。

所建议的方法的工业适用性通过下面的实施例说明。

实施例 1

20 在一个截面积为 2.26cm^2 的玻璃反应器中连续放入：12ml 含 0.1% 钯在氧化铝上的催化剂和 6ml 防护床，防护床的组成（质量%）为：氧化铝 22.4，氧化铁(II)0.42，氧化镁 0.43，氧化钙 0.67，氧化钾 2.4，氧化钠 1.2，氧化钛(IV)0.47，剩余为氧化硅。防护床最初于 800°C 焙烧，其比表面积为 $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。该反应器用电炉加热，它沿着反应器的高度均

匀加热两个催化层，反应温度是 $120\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。将蒸汽和气流以 $63.0\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度加到反应器中。该气流的组成（体积%）为：氮 91.0，氧 6.0，蒸汽 3.0，甲醇 0.02，甲酸 0.002，枯烯 0.002 和氢过氧化枯烯 0.002。待清洗的气流的体积进料速率为 $3500\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 在催化剂运行 500 小时后，
5 在 4 小时的过程中进行实验。在此期间加入蒸汽和气流(g)：甲醇 0.06720，甲酸 0.00966，枯烯 0.02520，氢过氧化枯烯 0.03196。反应产物流向一个串联四个吸收器组成的体系，用二氧化碳和丙酮的混合物（温度 -70°C — -80°C ）冷却。第一和第四个吸收器是空的，第二和第三个被正丁醇充满。在实验完成后，反应产物的含量用气液色谱法(GLC)
10 测定。在此实验中于各吸收器中产物的总量(g)为：甲醇 0.00100，甲酸 0.00000，枯烯 0.00008，氢过氧化枯烯 0.00510，它相应于各物质的转化率为(按%)：甲醇 98.5，甲酸 100，枯烯 99.7 和氢过氧化枯烯 84.4。当退下催化剂时，未发现树脂化。

实施例 2

15 在实施例 1 所述反应器中装入 3ml 含 3.0%钨在氧化铝上的催化剂和不多于 6ml 的实施例 1 中所述的防护床，而加热是在 1350°C 的温度。其比表面积为 $0.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。在两层中的反应温度保持在 $160\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。以 $90\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度向反应器中通入蒸汽和气流。蒸汽和气流的组成（体积%）为：氮 91.0，氧 6.0，蒸汽 3.0，甲醇 0.04，甲酸 0.002，枯烯 0.01 和氢过
20 氧化枯烯 0.01。欲清洗的气流的体积进料速率为 $10000\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在催化剂运行 500 小时后在 4 小时的平衡时间内进行实验，加入(g)：甲醇 0.192，甲酸 0.013，枯烯 0.1803 和氢过氧化枯烯 0.2283。在此实验中所有吸收器中产物总含量(g)为：甲醇 0.00173，甲酸 0.0000，枯烯 0.0011 和氢过氧化枯烯 0.00730，其相应于各物质的转化率为(%)：甲醇 99.1，甲
25 酸 100，枯烯 99.4，和氢过氧化枯烯 96.9。当退下催化剂时没有树脂化出现。

实施例 3（作为对照）

在实施例 1 中所述的反应器中加入 12ml 含 3.0%钨在氧化铝上的催化剂。反应器中不加入防护床。将实施例 1 中所述的蒸汽和气流以 $24\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度通入。反应温度为 $160\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。待清洗的气流的体积进料速率为 $2000\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在催化剂运行 75 小时后，在 4 小时的平衡时间内进行实验，加入(g)：甲醇 0.0256，甲酸 0.00368，枯烯 0.009616，和氢过氧化
30

枯烯 0.01218。在此实验中所有吸收器中产物的总含量(g)为：甲醇 0.014，甲酸 0.000，枯烯 0.00377，和氢过氧化枯烯 0.00509，其相应于各物质的转化率(%)为：甲醇 45.3，甲酸 100，枯烯 60.8，和氢过氧化枯烯 58.2。当钨催化剂退下时，发现其多一半被树脂状产物覆盖。

5 实施例 4 (作为对照)

在实施例 1 中所述的反应器中装入 12ml 如实施例 2 中所制备的防护床，含钨的催化剂不加入到反应器中。将实施例 1 中所述的蒸汽和气流以 $90 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度通入反应器。反应温度为 $160\pm 1^\circ\text{C}$ 。待清洗的气流体积进料速率为 $7500 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在催化剂运行 500 小时后，在 4 小时的平衡时间内进行实验，加入(g)：甲醇 0.192，甲酸 0.0138，枯烯 0.1803，和氢过氧化枯烯 0.2283。在此实验中各吸收器中产物的总含量(g)为：甲醇 0.162，甲酸 0.000，枯烯 0.1554，和氢过氧化枯烯 0.2011，其相应于各物质的转化率(%)为：甲醇 15.6，甲酸 100，枯烯 13.8，和氢过氧化枯烯 11.9。

15 实施例 1-4 的数据总结于下面的表中。

表中数据的分析表明，使用具有比表面积 $0.2\text{-}1.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，于 $800\text{-}1350^\circ\text{C}$ 温度焙烧的防护床和金属含量 0.1-3% 的钨催化剂一起组成的催化剂组合物，可有效地清洗在氧存在下体积流动速率为 $3500\text{-}10000 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ 和反应温度为 $120\text{-}160^\circ\text{C}$ (在 500 小时以上的时间内) 的蒸汽和气流。没有观察到催化剂的树脂化。在没有防护床时，即使增加钨含量 (3%)，减小体积流动速率 ($2000 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$)，和提高反应温度 (160°C)，催化剂在运行 75 小时后就已经树脂化，和其清洗有机化合物气流的效率明显减少。在没有钨催化剂时，即使长时间运行 (500 小时) 后，防护床的树脂化没有发生。然而，有害有机物质的转化率是低微的，和没有气流的清洗发生。

表

实施例号数	反应器装料			反应条件		转化率(%)				催化剂的树脂化
	催化剂 I	催化剂 II	体积比 I : II	反应温度 (°C)	催化剂运行时间(h)	甲醇	甲酸	枯烯	氢过氧化枯烯	
1	防护床	0.1% Pd	0.5 : 1	120	500	98.5	100	99.7	84.4	无
2	防护床	3.0% Pd	2 : 1	160	500	99.1	100	99.4	96.9	无
3 (作为对照)	无	3.0% Pd	无	160	75	45.3	100	60.8	58.2	有
4 (作为对照)	防护床	无	无	160	500	15.6	100	13.8	11.9	无

注释:

1. 焙烧温度 800°C; 比表面积 1m²·g⁻¹.
2. 焙烧温度 1350°C; 比表面积 0.2m²·g⁻¹.