

[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 03817824.9

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1323945C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03817824.9

[30] 优先权

[32] 2002.7.25 [33] DE [31] 10233931.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008128 2003.7.24

[87] 国际公布 WO2004/011373 德 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.25

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 K·R·埃尔哈特

M·米勒-埃弗斯布施

D·施塔普夫

[56] 参考文献

DE19805481A1 1999.8.12

JP11-292532A 1999.10.26

EP1099747A2 2001.5.16

US5204079A 1993.4.20

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

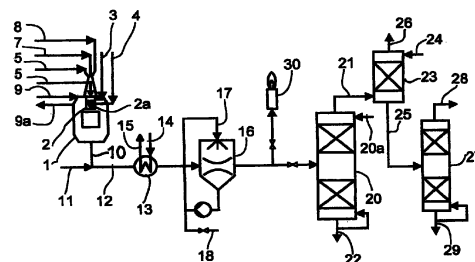
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

通过在火焰中氧化含氮烃来制备氰化氢的方法

[57] 摘要

一种通过一种或多种含氮烃或含氮烃混合物的自热非催化氧化而制备氰化氢的方法，其中将含氮烃，含氧气体，任选的含氮氧化物的气体，任选的水，任选的氨和任选的其它基本呈惰性的气体成分置于火焰反应区中，在火焰反应区和后反应区中于 1000—1800℃ 的温度下反应达 0.03—0.3 秒的反应时间，形成至少含有成分氰化氢、碳氧化物、氢气、水、氨、氮气、轻质烃类和任选的其它裂解气体成分的裂解气体，其中在反应区中的 C/N 原子比是 1—7 和原子过量空气系数 λ_{ato} 是 <0.6 ，冷却和分离该裂解气体。



1、一种通过一种或多种含氮烃或含氮烃混合物的自热非催化氧化而制备氰化氢的方法，其中将含氮烃，含氧气体，任选的氨，任选的水，任选的含氮氧化物的气体和任选的其它基本呈惰性的进料气成分引入火焰反应区中，在火焰反应区和后反应区中于 1000-1800℃ 的温度下反应达 0.03-0.3 秒的反应时间，形成至少包含成分氰化氢、碳氧化物、氢气、水、氨、氮气、轻质烃类和任选的其它裂解气体成分的裂解气体，其中在反应区中的 C/N 原子比是 1-7 和原子空气比 λ_{ato} 是 <0.6 ，冷却和分离该裂解气体。

2、如权利要求 1 所要求的方法，其中将氨引入火焰反应区中。

3、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所使用的含氮烃具有的 C/N 比为 1-5。

4、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所使用的含氮烃具有的 C/N 比为 5-7。

5、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所使用的含氮烃是残留物。

6、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中将水引入火焰反应区中。

7、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中将基本呈惰性的其它进料气成分引入火焰中。

8、如权利要求 7 所要求的方法，其中基本呈惰性的其它进料气成分包含由所述裂解气体获得的碳氧化物和/或氢气。

9、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中将含氮氧化物的气体引入火焰反应区中。

10、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所使用的含氮烃或含氮烃混合物以液体形式引入火焰反应区中。

11、如权利要求 10 所要求的方法，其中将所使用的含氮烃雾化成平均粒径 $<100\mu\text{m}$ 的液滴。

12、如权利要求 10 所要求的方法，其中所使用的含氮烃或含氮烃混合物作为水乳液引入火焰反应区中。

13、如权利要求 12 所要求的方法，其中将所使用的水乳液雾化成粒径

<100 μ m 的液滴。

14、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所使用的含氮烃以气态引入火焰中。

15、如权利要求 14 所要求的方法，其中将气体含氮烃与选自含氧气体、氨、含氮氧化物的气体、水和基本呈惰性的进料气成分中的进料气成分的至少一部分预混，再将所得气体混合物引入火焰反应区中。

16、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中在反应区中湍流占主导。

17、如权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所得裂解气体至少包含成分氰化氢、碳氧化物、氢气、水、氨、氮气和轻质烃类以及所得裂解气体的分离包括下列步骤：

(i) 将裂解气体冷却到<300℃的温度；

(ii) 通过气体洗涤以硫酸铵或磷酸铵去除氨，获得氨贫乏的裂解气体；

(iii) 以氰化氢水溶液去除氰化氢，获得氰化氢贫乏和氨贫乏的残留裂解气体；和

(iv) 通过蒸馏从氰化氢水溶液中回收氰化氢。

18、如权利要求 17 所要求的方法，其中所述所得裂解气体的分离进一步包括下列步骤：

(v) 将残留裂解气体部分再循环到火焰反应区中。

通过在火焰中氧化含氮烃来制备氰化氢的方法

本发明涉及一种通过含氮烃在火焰中的自热非催化氧化来制备氰化氢的方法。

在含氮基础化学品比如丙烯腈、己二腈或异氰酸酯的制备中，时常产生含氮副产物，它们实质上不能进一步利用，例如因为它们的分离太复杂或对于它们的直接原料应用而言没有经济有效的可能性。此类副产物经常作为蒸馏残留物以复杂的混合物形式产生。此类残留物迄今已经被丢弃，例如通过燃烧它们，或通过在气化方法中将它们完全转化为可燃烧气体，然后热利用，例如在内燃机或燃气轮机中用于产生电力和热能。

M. Schingnitz 和 J. Görz 在 Umwelt, 第 29 卷(1999), 第 9 期中描述了燃料、残留物和废物通过夹带流气化的气化方法。

已知在火焰中通过燃烧低级脂族烃类、氨和氧的混合物产生氰化氢。另外，已知催化氧化作为轻质含氮烃的乙腈，获得氰化氢。

US 2,596,421 公开了由氨、氧和具有最多 6 个碳原子的轻质烃类火焰合成氰化氢的方法。提出了三种不同的层流燃烧器来进行火焰合成。

DE-B 1 159 409 描述了通过具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃类、氨和氧的非催化自热燃烧，以及在从燃烧区排出之后立即冷却反应的气体来制备氰化氢的方法。该燃烧在湍流焰中发生。

US 4,981,670 描述了通过在流化床反应器中乙腈在氧化/氨氧化反应催化剂上的催化氧化来制备氰化氢的方法。

本发明的目的是提供包含有机结合氮的残留物的材料利用方法。

我们已经发现，该目的由一种通过一种或多种含氮烃或含氮烃混合物的自热非催化氧化而制备氰化氢的方法来实现，其中将含氮烃，含氧气体，任选的氨，任选的水，任选的含氮氧化物的气体和任选的其它基本呈惰性的进料气成分引入火焰反应区中，在火焰反应区和后反应区中于 1000-1800 °C 的温度下反应达 0.03-0.3 秒的反应时间，形成至少包含成分氰化氢、碳

氧化物、氢气、水、氨、氮气、轻质烃类和任选的其它裂解气体成分的裂解气体，其中在反应区中的 C/N 原子比是 1-7 和原子空气比 λ_{ato} 是 <0.6 ，冷却和分离裂解气体。

火焰反应区是其中通常大约 95% 的燃料或氧化剂反应的反应区。火焰反应区通过在可见范围内的光发射来区别，并且因此可光学检测出。根据本发明，它之后是后反应区。

含氮烃的自然非催化氧化可以在有或无另外引入火焰中的氨的存在下进行。通过添加氨，可以在反应混合物中设定规定的 C/N 比。

为了获得令人满意的 HCN 收率，在火焰中的 C/N 原子比应该是 1-7。如果在所用含氮烃中的 C/N 原子比 >7 ，添加氨一般是必要的，以便将 C/N 比降低到低于或等于 7 的值。如果所用含氮烃的 C/N 原子比是在 5-7 的范围内，优选添加氨，以便进一步降低 C/N 比。如果所用含氮烃的 C/N 原子比是 1-5，不添加氨就能获得良好的 HCN 收率。尤其优选的是，C/N 原子比是 2-4，因为那样的话会获得相对于燃料混合物中的结合氮和碳的高氰化氢收率和获得在裂解气体中的高氰化氢浓度。

C/N 原子比是在原料烃中的总结合碳与在原料烃中和合适的话，在添加的氨和添加的氮氧化物(NO , NO_2 ; 但不考虑 N_2O)中的总结合氮的比，不考虑随含氧气体，例如空气引入的分子氮。直接与氧结合的碳(比如在甲醇或甲醛中)不考虑到用于计算 C/N 比的总碳中。因此，在乙醇的情况下，只有甲基碳被考虑进去。

适合的含氮原料烃可以是某些明确的化合物比如乙腈，丙腈，己二腈或甲基戊二腈。然而，适合的含氮原料烃还可以是复杂的含氮烃混合物。这种烃类混合物例如在规定的含氮化合物的制备中作为残留物，例如蒸馏残留物产生。实例是在制备己二腈、丙烯腈、苯胺或异氰酸酯中生成的含氮残留物。其它实例是炼油厂残留物。本发明方法尤其适合于将此类残留物进行经济材料利用。

原则上，本发明方法还适合于作为残留物产生的不含氮的烃类或烃类混合物的材料利用。这些烃类优选是低氧烃类，例如污染的溶剂比如 THF 或己烷。

引入火焰中并维持燃烧的含氧气体例如可以是纯氧，富含氧的空气或空气。优选地，含氧气体是工业级氧。通过使用基本纯的氧，获得在裂解气体中尽可能高的氰化氢浓度，因为大量的惰性气体比如分子氮不需要引入气体混合物中。这有利于裂解气体的后处理并改进了在去除氰化氢之后剩余的残留裂解气体的热利用率。

对于本发明方法的氰化氢收率，必要的是，原子空气比 λ_{ato} 是 <0.6 。另外，就氰化氢收率而言必要的是，火焰的温度是 $1000-1800^{\circ}\text{C}$ 。已经发现，在富燃烧混合物中，也就是说在低氧燃烧混合物中和在高温下，化学结合的氮主要反应成氰化氢。在规定范围内的温度和 <0.6 的原子空气比 λ_{ato} 另外导致了轻质烃类比如甲烷，乙烯和乙炔存在于从火焰反应区排出的产物气体混合物中。这些烃类在后反应区中的存在对抗了在后反应区中的氰化氢分解。

原子空气比定义如下：

$$\lambda_{\text{ato}} = [\text{O}]/([\text{H}]/2 + 2 \times [\text{C}])$$

在该等式中， $[\text{O}]$ 、 $[\text{H}]$ 和 $[\text{C}]$ 分别表示总共存在于燃烧混合物中的总游离或结合的氧、氢和碳。

火焰的温度可以通过氧进料来控制。增加分子氧的进料还引起了火焰温度的升高。火焰温度另外可以通过添加水来控制。添加水首先引起了冷却，但其次还增加了火焰中的氧供应并因此提高原子空气比。这对抗了不想要的烟灰生成。

在本发明方法的一个实施方案中，将水引入火焰中。水可以以蒸汽状态或液体形式，例如作为烃/水乳液引入火焰中。获得特别良好的冷却，因为当水以液体形式引入火焰中时，水具有高蒸发焓。

火焰温度还可以通过添加在火焰中基本呈惰性的气体来控制，后者起热镇定物的作用，因此导致了冷却。

在本发明方法的另一个实施方案中，将基本呈惰性的其它进料气成分引入火焰中。此类进料气成分例如是碳氧化物(CO 和 CO_2)，分子氢或氧。实质上，呈惰性的进料气成分是针对氰化氢形成而言基本呈惰性的那些，即不参与导致氰化氢形成的反应的那些。

火焰温度优选是 1200-1400℃。

除了所述气体以外，含有氮氧化物的气体，也就是说一氧化氮或二氧化氮可以引入火焰中。在本发明方法中，氮氧化物也以高产率转化为氰化氢。因此，本发明方法也提供了含有氮氧化物的废气，例如来自硝酸制备的废气的材料利用。

另外，对于本发明方法的氰化氢收率而言必要的是，反应气体混合物的停留时间在 1000-1800℃ 的燃烧温度下是 0.03-0.3 秒。已经发现，更长的停留时间和/或更高的温度导致了先前形成的氰化氢的显著分解。相反，用更短的停留时间和/或更低的温度，所获得的转化率是不充分的。二者均一定程度地起到了降低收率的作用。在所述温度范围内的规定停留时间可以通过快速冷却在燃烧中形成的裂解气体来设定。

含氮原料烃可以以液体形式或气态引入火焰中。

原料烃可以以液体形式引入火焰中。烃类优选通过将烃类雾化为细液滴(优选具有 $<100\mu\text{m}$ ，尤其优选 $<50\mu\text{m}$ ，尤其 $<20\mu\text{m}$ 的平均液滴直径)而以液体形式引入。对于本发明而言，平均液滴直径是本领域熟练技术人员已知的沙得直径 d_{32} ，它表征了单位体积的比表面积。尽可能小的液滴尺寸确保了液滴完全气化所需的时间与反应时间相比是短的，使得气化准瞬时发生。通常而言， $200\mu\text{m}$ 烃液滴的完全气化需要大约 50 毫秒，这已经大约是反应时间的数量级。因此，甚至在富燃烧条件的期间，首先气化的烃分子也获得高氧供应，也就是说贫燃烧条件。然而，贫燃烧条件降低了氰化氢收率。大的烃液滴甚至可以突破火焰。

原料烃可以利用单组分喷嘴雾化，或使用辅助雾化介质利用双组分喷嘴来雾化。使用辅助雾化介质常常获得非常细的雾化。作为辅助雾化介质，可以使用所用含氧气体和/或待引入火焰中的反应气体混合物的其它气体成分，比如氨或蒸汽。

只要提供了例如用于控制火焰温度和/或增加氧供应的水的额外进料，还可以将含氮烃作为水乳液引入火焰中。由于水的存在，发生了液滴在火焰中的再雾化。这由乳化水滴的自发气化所致。这使非常细的雾化成为可能。

含氮原料烃可以以气态引入火焰中。可将含氮烃预先气化，然后与其它进料气成分预混并作为气体混合物引入火焰中。与预气化烃类混合的其它进料气成分尤其是有或没有氮的含氧气体，但也可以是蒸汽和其它惰性气体成分，比如分子氢和碳氧化物。该原料烃还可以仅部分预气化和/或与其它进料气成分的仅一部分预混。

优先选择获得尽可能没有回混的流动的燃烧器结构，因为回混降低了氰化氢收率。一般而言，在燃烧反应区和后反应区中，湍流占主导。

获得至少包含成分氰化氢，碳氧化物，氢气，水，氮，氮气和轻质烃类的裂解气体。此外，裂解气体可以包含其它成分比如一氧化氮或异氰酸。

典型的裂解气体组成包括作为主要成分的氰化氢，氮，氮气，蒸汽，一氧化碳，二氧化碳和氢气，以及作为次要组分的甲烷，乙烯和乙炔，以及痕量的一氧化氮和异氰酸。

至少包含成分氰化氢、碳氧化物、氢气、水和氮的裂解气体的分离优选包括下列步骤：

- (i) 将裂解气体冷却到 $<300^{\circ}\text{C}$ 的温度；
- (ii) 通过气体洗涤以硫酸铵或磷酸铵去除氮，获得氮贫乏的裂解气体；
- (iii) 以氰化氢水溶液去除氰化氢，获得氰化氢贫乏的残留裂解气体；
- (iv) 通过蒸馏从氰化氢水溶液中回收氰化氢；
- (v) 视需要而定，将残留裂解气体部分再循环到火焰反应区中。

裂解气体可以分多个阶段冷却。例如，在第一阶段中，通过将水喷雾到热裂解气体上，可以非常快速冷却到大约 800°C 。在第二阶段中，热裂解气体可以在蒸汽发生器中冷却到大约 300°C 。在第三阶段中，通过在油中喷雾，裂解气体可以冷却到大约 200°C 。在该过程中，在燃烧过程中形成的烟灰和烟灰前体(多环烃类)悬浮或溶解在油中，因此从裂解气体中洗涤出来。

氮可以通过使用硫酸、磷酸或磷酸单铵溶液的气体洗涤而去除，其中氮以硫酸铵或磷酸铵去除。在该方法中，获得氮贫乏的裂解气体；优选获得不含氮的裂解气体。如果氮以磷酸铵去除，氮可以使用蒸汽从水溶液中汽提出来，并再循环到火焰中。回收的单磷酸铵溶液可以再循环到气体洗

涤器中。

氰化氢可以通过冷凝来自裂解气体的氰化氢和蒸汽来脱除，或通过冷水吸收来脱除，其中获得了氰化氢水溶液。通过蒸馏可以从氰化氢水溶液中回收基本无水的氰化氢。

剩余氰化氢贫乏的残留裂解气体，优选基本不含氰化氢的残留裂解气体，它例如还包含碳氧化物和分子氢以及少量的次要成分如甲烷、乙烯和乙炔。该残留裂解气体可以作为热镇定物而至少部分再循环到火焰中。该残留裂解气体另外可以进行热利用。

以下参照附图来更详细地描述本发明。

图1显示了本发明方法的优选实施方案的工艺流程图。总体上用1表示的反应器包括具有燃烧器火焰2a和进料管道3-8的燃烧器2。经由进料管道3和4，引入天然气和空气以运行引燃喷嘴和加热反应器。经由进料管道5、6、7和8，引入含氮液体残留物、氧、氨和蒸汽。经由进料管道9和出口管道9a，供给反应器冷却水。通过将水11喷雾到在具有扩大管道横截面的管道12中的热裂解气体中，所得热裂解气体10快速冷却到大约800℃。将这样预冷却的裂解气体通入到具有水进料管道14和蒸汽出口管道15的蒸汽发生器13中，在那里裂解气体冷却到大约300℃。在文丘里涤气器16中，通过在骤冷油17中喷雾，裂解气体最终冷却到大约200℃，产生了含有烟灰的油18。为了去除氨，将冷却的裂解气体19在分离塔20中使用硫酸、磷酸或磷酸单铵溶液20a洗涤，其中氨以硫酸铵或磷酸铵去除。在塔的顶部，获得不含氨的裂解气体21，以及在塔的底部，获得磷酸铵或硫酸铵的水溶液22。为了去除氰化氢，将不含氨的裂解气体21通入到另一分离塔23中，在那里氰化氢在冷水24中吸收，与裂解气体分开。在塔的底部，获得氰化氢水溶液25；在塔的顶部，获得基本不含氰化氢的残留裂解气体26，它例如可以用作合成气。将氰化氢水溶液25通入到另一分离塔27中，在那里分离为作为塔顶产物的基本无水的氰化氢28和作为塔底产物的水29。为了应付突发事件，以及启动和停工操作，另外提供了常规火炬30。

剩下了氰化氢贫乏的残留裂解气体26，优选基本不含氰化氢的残留裂

解气体 26, 它仍然包含例如碳氧化物和分子氧以及少量的次要组分比如甲烷、乙烯和乙炔。该残留裂解气体可以作为热镇定物至少部分再循环到火焰中。该残留裂解气体另外可以进行热利用。

图 2a 显示了在本发明方法中使用的用于产生火焰反应区的燃烧器的截面图。总体上用 39 表示并且锚固在燃烧室盖 40 中的燃烧器包括引入燃烧器用砖 41 中的如下部件: 分别具有带相应孔口 32a 和 33a 的空气进料管道 32 和天然气进料管道 33 的引燃喷嘴 31, 分别具有相应孔口 34a 和 35a 的同心排列在其中的多个惰性气体的气体进料管道 34 和氨的气体进料管道 35, 以及分别具有带相应孔口 37a 和环形间隙孔口 38a 的同心排列在其中的氧进料管道 37 和含氮液体残留物的进料管道 38 的多个双组分喷嘴 36。

图 2b 显示了燃烧器连同孔口 32a-38a 的俯视图。

图 3 显示了在本发明方法中使用的反应器的截面图。与引入燃烧器盖 41(简化显示)中的燃烧器 39 连接的是直径为 D 和长度为 L 的圆柱形燃烧室 42, 它被高温绝缘层 43(例如 Al_2O_3 和 SiO_2 的绝缘层)包裹。高温绝缘层 43 被后绝缘层 44 和钢壳体 45 所包围。燃烧室由法兰 46 和密封垫 47 与燃烧器盖 40 连接。燃烧室的几何结构获得低回混活塞流。

实施例

在实验室系统中, 研究用作高度含氮烃的简单模型物质的乙腈的自热非催化部分氧化。该实验室系统包括外径为 15mm 的燃烧器, 该燃烧器具有用于供入预混起始原料的六个轴向 4mm 钻孔和用于供入氧的中心 2mm 钻孔。将内径为 15mm 的 1.1m 长氧化铝制管安装在燃烧器上, 该管位于电加热炉内。选择炉温度使之等于 1300℃ 的计算反应温度, 以便将热损失减到最少。将 1.93kg/h 的乙腈和 0.19kg/h 的水计量加入两个独立的薄膜蒸发器中并气化。蒸汽与 0.12m³(S.T.P.)/h 的氧均匀混合, 并在 120℃ 下通过六个轴向钻孔供入。通过中心钻孔供入 0.12m³(S.T.P.)/h 的氧以稳定火焰。在 1300℃ 的反应温度下反应气体的停留时间计算为 0.05 秒。通过水冷却外壁将所形成的裂解气体快速冷却到大约 150℃, 气体组合物因此被“冷冻”。

该冷却器具有内径为 29.7mm 的 90° 弯曲部，它连有内径为 20mm 的 485mm 长直部件。在反应器端部和取样点之间的冷却长度总共是 670mm。然后测定裂解气体混合物的组成。HCN 和 NH₃ 使用 FT-IR 分光光度计测定，在该情况下，为了测定 HCN，裂解气体预先用 P₂O₅ 干燥，而 NH₃ 用含有水蒸汽的气体混合物测定。CO、CO₂ 和 CH₄ 通过 ND-IR 测定，CH₄、C₂H₂、C₂H₄ 和 C₂H₆ 通过 GC-FID 测定以及 H₂ 使用热导探测器测定，而 HCN、NH₃ 和 H₂O 预先用 NaOH 或 P₂O₅ 除去。

测定出以下组成(按体积%计，基于无水气体混合物):

HCN	29
NH ₃	1.8
CO	28
CO ₂	1.4
H ₂	26
CH ₄	1.8
C ₂ H ₂	2
C ₂ H ₄	0.1
C ₂ H ₆	0.001

这获得大约 70% 的 HCN 收率，基于所使用的氮。

图1

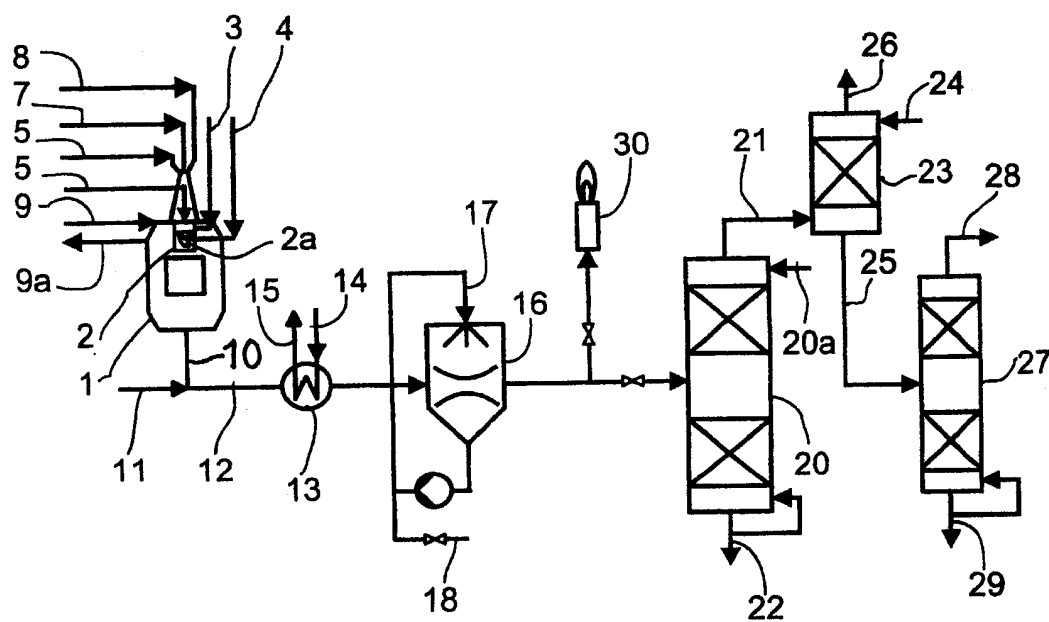


图3

