

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-520546

(P2017-520546A)

(43) 公表日 平成29年7月27日 (2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 209/34 (2006.01)	C O 7 C 209/34	4 D 0 0 2
C O 7 C 211/50 (2006.01)	C O 7 C 211/50	4 H 0 0 6
C O 7 C 211/51 (2006.01)	C O 7 C 211/51	
C O 7 C 211/49 (2006.01)	C O 7 C 211/49	
C O 7 C 211/52 (2006.01)	C O 7 C 211/52	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-572572 (P2016-572572)
(86) (22) 出願日 平成27年6月10日 (2015.6.10)
(85) 翻訳文提出日 平成29年1月4日 (2017.1.4)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2015/062879
(87) 国際公開番号 W02015/189235
(87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
(31) 優先権主張番号 14/300,504
(32) 優先日 平成26年6月10日 (2014.6.10)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 515266223
コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
ゲゼルシャフト
COVESTRO DEUTSCHLAN
D AG
ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー
ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、6
O
(74) 代理人 100091982
弁理士 永井 浩之
(74) 代理人 100091487
弁理士 中村 行孝
(74) 代理人 100082991
弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトロ化による排出ガスから窒素酸化物を除去するための方法および装置

(57) 【要約】

有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくする方法であって、有機化合物をはじめに NO_x および / または硝酸と反応させて NO_x 含有排出ガス流の形成とともに有機ニトロ化合物を形成し、有機ニトロ化合物を、水素含有反応ガスを利用して有機アミノ化合物に変換させ、有機ニトロ化合物の水素含有還元ガスとの反応は、水素含有排出ガス流の形成とともに起こり、本方法は、 NO_x 含有排出ガス流が、水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流と合わされ、 NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、800 ~ 1700 の温度で反応することを特徴とする。また、本方法を実行するための装置が記載されている。

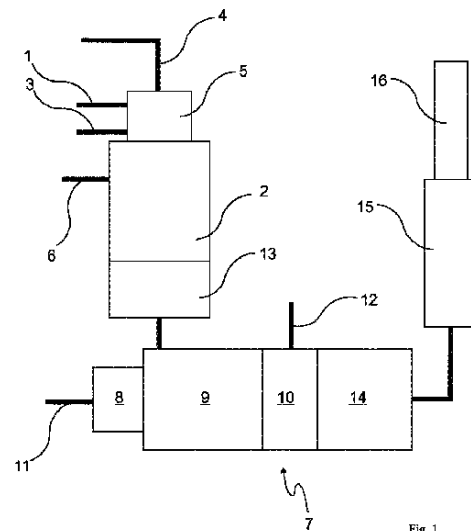


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくする方法であって：

(1) 有機化合物を NO_x および / または硝酸と反応させて有機ニトロ化合物を形成し、 NO_x 含有排出ガス流が形成され、前記有機ニトロ化合物を水素含有反応ガスを利用して有機アミノ化合物に変換させ、前記有機ニトロ化合物の前記水素含有還元ガスとの反応は、水素含有排出ガス流の形成とともに起こることと、

(2) 前記 NO_x 含有排出ガス流を前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流と合わせることと、

(3) NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、前記 NO_x 含有排出ガス流を前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流と 800 ~ 1700 の温度で反応させることと、

を含む方法。

【請求項 2】

前記外部から供給される水素流は、少なくとも 70 体積 % の純粋な水素からなり、前記外部から供給される水素流は、工業用グレードの水素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水素含有排出ガス流は、少なくとも 70 体積 % の純粋な水素からなる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機化合物は芳香族化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記有機化合物は、アニリン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルイジン、ニトロベンゼン、モノニトロトルエンおよびジニトロトルエンからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記水素含有排出ガス流は、アミノ基を保有する副産物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 (2) の前または間に、または工程 (3) の間または後に、1 または複数の炭化水素化合物を前記 NO_x 含有排出ガス流に添加することで、前記 NO_x 濃度をさらに小さくすることをさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記炭化水素化合物は、前記 NO_x 含有排出ガス流と前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流との反応の前、間および / または後に添加される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 NO_x 濃度を、前記 NO_x 含有排出ガス流と前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流との反応中に決定することと、任意で前記炭化水素化合物と前記炭化水素化合物の計量とを、測定した反応温度および / または前記 NO_x 濃度の関数として制御することとをさらに含む、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (2) の前または間に、または工程 (3) の間または後に、空気、酸素含有排出ガスおよび / または酸素を前記 NO_x 含有排出ガス流に添加することをさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記 NO_x 含有排出ガス流と、前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流ならびに任意での前記炭化水素化合物との反応が、1000 ~ 1700 の温度で生じる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

前記 NO_x 含有排出ガス流と前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流との反応が、化学量論量超の水素物質で生じ、過剰な水素を少なくとも部分的に空気および / または酸素で酸化させることをさらに含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

アンモニア、尿素および / または他のアンモニア放出化合物からなる群から選択される化合物を前記 NO_x 含有排出ガス流に添加することをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 NO_x 含有排出ガス流と前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給される水素流との反応中に放出される反応熱、および / または、前記過剰水素が反応した際に放出される反応熱の少なくとも一部分を、熱交換器を用いて回収することをさらに含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 15】

有機アミノ化合物の生産のため、および、そのような生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくするための装置であって、

(a) 有機アミノ化合物の生産用の生産装置であって、前記生産装置は、

(a) (i) 有機化合物を NO_x および / または硝酸と反応させ、 NO_x 含有排出ガス流の形成とともに有機ニトロ化合物を形成する第 1 の反応デバイスと、

20

(a) (ii) 前記第 1 の反応デバイスから出ていく中間生産物ラインであって、前記有機ニトロ化合物は前記中間生成物ラインを介して排出される、中間生成物ラインと、

(a) (iii) 前記第 1 の反応デバイスから出ていく窒素酸化物ラインであって、前記 NO_x 含有排出ガス流は前記窒素酸化物ラインを介して排出される、窒素酸化物ラインと、

(a) (iv) 前記有機ニトロ化合物が水素含有反応ガスによって還元されて、水素含有排出ガス流の形成とともに有機アミノ化合物を形成する第 2 の反応デバイスであって、前記中間生産物ラインは前記第 2 の反応デバイスに通じる、第 2 の反応デバイスと、

を含む生産装置と、

(b) 還元装置であって、前記還元装置は、

30

(b) (i) 前記窒素酸化物ラインに連結され、前記 NO_x 含有排出ガス流が前記水素含有排出ガス流および / または外部から供給された水素流に合され得る還元チャンバと、

(b) (ii) 前記還元チャンバ (2) に通じる還元剤ライン (3) であって、前記水素含有排出ガス流は前記還元剤ラインを介して供給される、還元剤ラインと、

(b) (iii) 外部から供給された水素流と、

を含む還元装置と、

を備え、

前記還元チャンバは、 NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、 $800 \sim 1700$ の温度で操作される、装置。

【請求項 16】

40

炭化水素化合物、空気、酸素含有排出ガスおよび / または酸素が、前記還元剤ラインおよび / または別の供給ラインを介して前記還元チャンバに供給される、請求項 15 に記載の装置。

【請求項 17】

前記還元装置は、前記還元チャンバの上流または前記還元チャンバの一部としてバーナーをさらに含み、前記還元剤ラインおよび / または炭化水素化合物、空気および / または酸素用の前記供給ライン (4) が前記バーナー (5) に通じる、請求項 15 または 16 に記載の装置。

【請求項 18】

前記還元装置は、前記還元チャンバ (2) の下流にバーナーデバイスをさらに含み、前

50

記バーナーデバイスは、バーナーと、燃焼チャンバと、任意で還元デバイスとを含み、空気、酸素含有排出ガスおよび／または酸素が燃焼用空気ラインを介して前記バーナーに供給される、請求項 15～17 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 19】

前記還元デバイスがさらに無触媒選択還元段階のための設備をさらに含み、アンモニア、尿素および／または他のアンモニア放出物質が供給され得るアンモニアラインが前記還元デバイスに通じる、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 20】

前記還元チャンバおよび／または前記バーナーデバイスに連結された熱交換器をさらに含む、請求項 15～19 のいずれか一項に記載の還元装置。

10

【請求項 21】

前記バーナーデバイスの下流にガス清浄デバイスをさらに含む、請求項 18～20 のいずれか一項に記載の還元装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガス(waste gas)における窒素酸化物の濃度を小さくするための方法に関し、本方法では、有機化合物をはじめに NO_x および／または硝酸と反応させて NO_x 含有排出ガス流(stream)の形成とともに有機ニトロ化合物を形成し、有機ニトロ化合物を、水素含有反応ガスを利用して有機アミノ化合物に変換させ、有機ニトロ化合物の水素含有還元ガスとの反応は、水素含有排出ガス流の形成とともに起こる。

20

【背景技術】

【0002】

アミンは、PUR/PIRフォームのための調合物の生産で用いられるイソシアネートの典型的な前駆物質である。アミンは、炭化水素のニトロ化、続いて水素との接触還元によって生産される。芳香族アミンの生産では、出発材料として用いられる芳香族化合物のニトロ化は、通常、硝酸と一緒に実行する。観察される排出制限がかなり低くなくてはならない NO 、 NO_2 および N_2O といった窒素酸化物(簡潔にするためこれより以下、 NO_x とする)は、この酸化反応の結果、副産物として得られる。従って、これらの排出ガスは、周囲環境に放出され得る前に処理されなくてはならない。

30

【0003】

天然ガスを用いた窒素酸化物の熱的還元が、燃料二段プロセスによって公知であり、Kolb, T., Jansohn, P., & Leuckel, W. (1988). Reduction of NO_x Emissions in Turbulent Combustion by Fuel-Staging / Effects of Mixing and Stoichiometry in the Reduction Zone, Proceedings of the Combustion Institute, 22, p. 1193、および、Greul, U. (1998), Experimentelle Untersuchung feuerungstechnischer NO_x -Minderungsmaßnahmen bei der Kohlenstaubverbrennung. Dusseldorf: VDI Verlag GmbHで説明されている。このプロセスでは、通常、天然ガスを NO_x の濃度が顕著である燃焼ガスに添加する。燃焼の間に得られた窒素酸化物を、還元条件のもと、燃料(通常メタン、天然ガスまたは石炭)を添加することによって、分子の窒素および中間構成要素(HCN および NH_3)に変換する。次いで、燃焼用空気をさらに追加することで、燃焼完了が起こる。プロセスの制御によって、必要な残留時間に対する還元条件の程度といった、最適なプロセス条件は変化し、主要な燃焼区域に対し、0.7:0.95の空気:燃料比が還元区域で確立されている(Greul, 1998、上記参照)。

40

【0004】

ニトロ化による排出ガスの処理のための別の方法としては、空気との酸化および形成された NO_2 の水中での並行吸収により硝酸水溶液を得ることである(Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers, European Commission, August 2007)。この

50

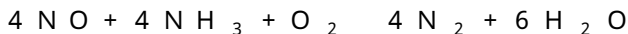
プロセスは、産業規模での硝酸の生産で用いられるが、ニトロ化による排出ガスに含まれる揮発性化合物のために費用がかさみ、酸化燃焼と併用される時のみに適切である。得られた硝酸は、ニトロ化プロセスへ効果的にリサイクルされる。

【0005】

技術的な複雑さが緩和された代替手段は、希釈水酸化ナトリウム溶液といった化学的反応性がより大きいシステムでの吸収であるが、これは、処理を要する別の排出物質が得られるという不利点がある。

【0006】

さらに、800～1100の温度における窒素酸化物のアンモニアまたは尿素との無触媒選択還元法(SNCR)が公知である(Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, European Commission, July 2006)。しかし、この方法は、対象となるニトロ化からの排出ガスのためには効率的に用いられ得ず、なぜなら、排出ガス中の NO_x の高濃度により、例えば、次の反応式



による還元反応の発熱が、中間の冷却とともに多段還元を要するからである。さらに、SNCR方法の限定された効率のために、所望される制限値が確実に満たされ得ない。高発熱およびそれに関連する温度上昇の結果、 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ という反応などの所望されない二次的反応が顕著になり、つまり、この方法は効率的に適用されないことを意味する。従って、この方法は、低濃度の NO_x のみに用いられ得、ニトロ化からの排出ガスには用いられ得ない。

【0007】

最後に、硝酸の生産中に生じる、微量の NO_x をまだ含むテールガスは、触媒的にアンモニアで還元され得ることが公知である。この方法は、「選択接触還元」(SCR)と呼ばれる。十分な触媒作用を得るために、触媒は高温で操作されなくてはならない。還元は発熱性が高く、よって、この技術は、ニトロ化プロセスからの排出ガスよりも顕著に低い NO_x 濃度でのみ、従来の断熱固定床リアクターと用いられなくてはならないことを留意すべきである。中間の冷却を伴う多段の遂行は、装置の面から費用が高く、従って、本出願に関しては非経済的である。

【0008】

本発明の目的は、芳香族ニトロ化合物の生産中に形成する窒素酸化物の少なくとも部分的な除去のための、コスト効率がより高い方法および装置を提供することにある。

【発明の概要】

【0009】

本発明は、有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくする方法に関し、本方法は、

(1) 有機化合物を NO_x および/または硝酸と反応させて有機ニトロ化合物を形成し、 NO_x 含有排出ガス流が形成され、水素含有反応ガスを利用して有機ニトロ化合物を有機アミノ化合物に変換させ、有機ニトロ化合物の水素含有還元ガスとの反応は、水素含有排出ガス流の形成とともに起こることと、

(2) NO_x 含有排出ガス流を水素含有排出ガス流および/または外部から供給される水素流(externally supplied hydrogen stream)と合わせる(combine)ことと、

(3) NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、 NO_x 含有排出ガス流を水素含有排出ガス流および/または外部から供給される水素流と800～1700の温度で反応させることと、

を含む。

【0010】

本発明はまた、有機アミノ化合物の生産のため、および、そのような生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくするための装置を提供し、本装置は、

(a) 有機アミノ化合物の生産のための生産装置であって、生産装置は、

(a)(i) 有機化合物を NO_x および/または硝酸と反応させ、 NO_x 含有排出ガス

流の形成とともに有機ニトロ化合物を形成する第 1 の反応デバイスと、

(a)(ii) 第 1 の反応デバイスから出ていく中間生産物ラインであって、有機ニトロ化合物は中間生産物ラインを介して排出される、中間生産物ラインと、

(a)(iii) 第 1 の反応デバイスから出ていく窒素酸化物ラインであって、 NO_x 含有排出ガス流は窒素酸化物ラインを介して排出される、窒素酸化物ラインと、

(a)(iv) 有機ニトロ化合物が水素含有反応ガスによって還元されて、水素含有排出ガス流の形成とともに有機アミノ化合物を形成する第 2 の反応デバイスであって、中間生産物ラインは第 2 の反応デバイスに通じる、第 2 の反応デバイスと、

を含む前記生産装置と、

(b) 還元装置であって、還元装置は、

(b)(i) 窒素酸化物ラインに連結され、 NO_x 含有排出ガス流が水素含有排出ガス流および / または外部から供給された水素流に合わされ得る還元チャンバと、

(b)(ii) 還元チャンバ(2)に通じる還元剤ライン(3)であって、水素含有排出ガス流が還元剤ラインを介して供給される、還元剤ラインと、

(b)(iii) 外部から供給された水素流と、

を含む前記還元装置と、

を備え、

還元チャンバは、 NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、 $800 \sim 1700$ の温度で操作 (operate) される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】図 1 は、本発明による還元装置の図式的な設計図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、有機ニトロ化合物の水素付加中に得られる水素に富んだ排出ガス流が分離され得、 NO_x 含有排出ガス流と反応し得るという発見に基づいている。こうすることで、 NO 、 NO_2 および N_2O といった、 NO_x 含有排出ガス流から除去される窒素酸化物だけでなく、同時に、例えば燃焼といった別の処理を要する水素含有排出ガス流の量も減少する。水素含有排出ガス流は、水素の他に、例えばアンモニアまたは脂肪酸アミンといった、水素付加反応の揮発性副産物を含むことがしばしばあり、当該副産物はまた、本発明による反応温度で窒素酸化物とも反応し得る。

【0013】

水素含有排出ガス流における水素濃度がどれだけ高いかによって、本発明による方法は、天然ガスといった追加のエネルギー源の使用なしで実行され得るが、特に窒素酸化物の還元をさらに向上させるために、この種の追加の燃料を使用する可能性は高い。

【0014】

本発明による方法のさらなる実施形態では、外部から供給された水素流は、水素からなる。本発明の範囲では、このことは、水素流が、少なくとも 70 体積%、好ましくは少なくとも 80 体積%、特に少なくとも 95 体積%または少なくとも 98 体積%もの純粋な水素からなることを意味するということを理解されたい。本目的のために、例えば工業用グレードの水素を用いることも可能である。

【0015】

効果的には、水素含有排出ガス流は、少なくとも 70 体積%、好ましくは少なくとも 80 体積%の純粋な水素からなる。

【0016】

本発明による方法のさらなる実施形態では、有機化合物は、芳香族化合物、特に、アニリン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルイジン、ニトロベンゼン、モノニトロトルエンおよび / またはジニトロトルエンであり、この当該方法で生産されたアミノ化合物は、特にイソシアネート化合物の生産、好ましくは芳香族ポリイソシアネートの生産で利用される。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明による方法では、水素含有排出ガス流は、アミノ基、特に脂肪酸および／もしくは芳香族アミンならびに／またはアンモニアを保有する副産物を含むことがさらに提供される。このことは、前記副産物が本発明の反応温度で窒素酸化物とも反応して窒素酸化物を還元するため利点であり、これらの副産物は、窒素酸化物の濃度を小さくするためだけでなく、同時に、これら副産物を処分する必要性も回避される。

【0018】

上記の通り、窒素酸化物の還元は、水素含有排出ガス流および／または外部から提供される水素によって生じ得る。しかし、効果的な実施形態では、工程(2)の前または間に、または工程(3)の間または後に、さらなる NO_x 濃度の低下のために1または複数の炭化水素化合物、具体的には炭化水素含有ガスを NO_x 含有排出ガス流に添加し、すなわち、炭化水素化合物は、 NO_x 含有排出ガス流と水素含有排出ガス流および／または外部から供給される水素流との反応の前、間および／または後に添加され得る。この目的のために、炭化水素化合物は、水素含有排出ガス流および／または外部から供給された水素流のための供給ラインのうちの1または複数の供給ラインに添加され得る。しかし、炭化水素化合物を別の供給ラインを介して添加することも可能である。

【0019】

さらに、空気、酸素含有排出ガスおよび／または酸素が炭化水素化合物および水素含有ガスに加えて供給されることも提供され得る。このことは、 NO_x 含有排出ガス流用の供給ラインのうちの1または複数の供給ラインのいずれかを介して実行され得る。しかし、空気、酸素含有排出ガスおよび／または酸素を別の供給ラインを介して添加することが好ましい。

【0020】

本実施例では、さらに好ましい方法では、 NO_x 濃度は、 NO_x 含有排出ガス流と水素含有排出ガス流および／または外部から供給される水素流ならびに任意での炭化水素化合物との反応中に決定され得、炭化水素化合物の計量は、測定した温度および／または NO_x 濃度の関数として制御され得る。この目的のために、それ自体が公知である検出プローブを用い、その測定シグナルを評価ユニットで処理し、計量のための調節器を制御するのに用いる。

【0021】

本発明による方法では、800～1700の温度が NO_x 還元のために設定される。 NO_x 含有排出ガス流と、水素含有排出ガス流および／または外部から供給される水素流ならびに任意での炭化水素化合物との反応は、好ましくは1000～1700、特に1100～1600好ましくは1300～1600の温度で生じる。

【0022】

本発明による方法のさらなる実施形態では、 NO_x 含有排出ガス流と水素含有排出ガス流および／または外部から供給される水素流との反応は、化学量論量超の水素物質で生じ、過剰な水素は次いで部分的または完全に空気および／または酸素によって酸化される。この場合、化学量論量超とは、供給される水素の量が、完全な還元に必要な理論上の物質の量よりも約10～70モル%多いことを意味することが理解されたい。この方法で、化学平衡は、還元の方により強力にシフトし得る。さらに、水素過剰は、還元面で反応速度論にポジティブな効果ももたらす。この、水素に関する化学量論量超の条件下では、反応性窒素含有中間体が形成され(例えば、 NH_3 または、炭化水素が添加される場合、 HCN も)、そのうちいくらかは次に続く過剰水素の酸化中に、ニトロ化による排出ガスの窒素酸化物の初期濃度よりもはるかに小さい濃度で、窒素酸化物に転換される。ダウンストリーム工程で、これら残留物の濃度の低下が、アンモニア、水酸化アンモニウムまたは尿素を添加することで生じ得；この部分的な工程は、公知のSNCRまたはSCR方法を利用して実行され得る。

【0023】

さらに、本発明による方法では、 NO_x 含有排出ガス流と水素含有排出ガス流および／

または外部から供給される水素流との反応中に放出される反応熱、および／または、過剰水素が反応した際に放出される反応熱を回収し得る。これは、例えば、熱交換器を用いて達成され得る。

【0024】

本発明はまた、有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくする還元装置も提供し、ここで、還元装置は、有機アミノ化合物の生産のための生産装置に連結され得、当該生産装置は、有機化合物を NO_x および／または硝酸と反応させ、 NO_x 含有排出ガス流の形成とともに有機ニトロ化合物を形成する第1の反応デバイスと、第1の反応デバイスから出ていく中間生産物ラインであって、有機ニトロ化合物が中間生産物ラインを介して排出され得る中間生産物ラインと、第1の反応デバイスから出ていく窒素酸化物ラインであって、 NO_x 含有排出ガス流が窒素酸化物ラインを介して排出され得る窒素酸化物ラインと、有機ニトロ化合物が水素含有反応ガスによって還元されて、有機アミノ化合物が水素含有排出ガス流の形成とともに形成され得る第2の反応デバイスであって、中間生産物ラインが第2の反応デバイスに通じる第2の反応デバイスとを含み、当該還元装置は、窒素酸化物ラインに連結された還元チャンバを含むことを特徴とし、ここで、 NO_x 含有排出ガス流は、還元チャンバに通じる還元剤ラインを介して供給される水素含有排出ガス流、および／または、外部から供給された水素流と合わされ得、また、 NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、800～1700の温度で反応し得る。

10

【0025】

本発明による還元装置の好ましい実施形態に従うと、還元される NO_x 含有排出ガス流に加え、炭化水素化合物、空気、酸素含有排出ガスおよび／または酸素を還元チャンバに、具体的には還元剤ラインまたは別の供給ラインを介して供給される。上記の通り、炭化水素化合物の計量を制御するために、適切な測定および制御管理を用い得る。

20

【0026】

本発明による還元装置の発展形によれば、還元チャンバにはバーナーが備えられ、または、バーナーが還元チャンバの上流に備えられ、炭化水素化合物、空気および／または酸素のための還元剤ラインおよび／または供給ラインは、好ましくはバーナーに通じる。還元のために指定される温度は、バーナーを用いて達成され得る。

【0027】

バーナーデバイスは、還元チャンバの上流に具備され、バーナーと、燃焼チャンバと、任意で還元デバイスとを含み、空気、酸素含有排出ガスおよび／または酸素は、燃焼用空気ラインを介してバーナーデバイスのバーナーに供給され得る。還元チャンバおよびバーナーデバイスは、直列して直接連結され得るか、または、連結ラインで一緒に連結されてもよい。還元チャンバおよびバーナーデバイスの間には、連結された熱交換器および／または蒸気発生器によって反応熱を利用することを可能にする中間の冷却を具備してもよい。

30

【0028】

効果的には、還元デバイスは SNCR 段階を含み得、この場合、アンモニアラインも、アンモニア、尿素および／または他のアンモニア放出物質を供給し得る還元デバイスに通じる。この処置によって、水素酸化中の副産物として形成されるあらゆる窒素酸化物が、再度取り除かれ得る。 SNCR 段階の代替手段として、下流 SCR 段階を提供し得る。これは通常、より低い温度で操作されるが、適切な触媒の使用を必要とする。

40

【0029】

本発明による還元装置の特に効果的な実施形態では、廃熱利用デバイス、具体的には熱交換器が還元チャンバおよび／またはバーナーデバイスに付与される。そのため、放出される反応熱は、例えば、蒸気発生のために用いたり、他のプロセスで用いる物質の予熱に用いたりすることで、有意義に利用され得る。

【0030】

最後に、ガス洗浄デバイスを、バーナーデバイスの下流に備え得、ここで、排出ガスは

50

、煙突から排出される前に洗浄される。そのため、微量のアンモニア、窒素酸化物などの有害物質の最終残留物が排出ガス流から取り除かれ得る。

【 0 0 3 1 】

本発明はさらに、水素含有排出ガス流および / または水素を、有機アミノ化合物の生産中、特に芳香族ポリイソシアネートの生産のための方法で放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくするために使用することに関する。

【 0 0 3 2 】

本発明による使用の効果的な実施形態では、水素含有排出ガス流は、水素含有反応ガスを利用して有機ニトロ化合物を有機アミノ化合物へ変換する間に発生する水素含有排出ガス流によって部分的または完全に形成される。

10

【 0 0 3 3 】

本発明を、図 1 に図示される例示的な実施形態を用いて以下で詳細に説明し、ここで、図 1 は、本発明による還元装置の図式的な設計図である。

【 0 0 3 4 】

本発明による還元装置の模式的な設計図が図 1 に示されている。還元装置は、有機アミノ化合物の生産中に放出される排出ガスにおける窒素酸化物の濃度を小さくするのに用いられ、可能性として還元装置は、ここには図示されない有機アミノ化合物の生産のための生産装置に連結されている。この生産装置は、例えば、有機化合物を NO_x および / または硝酸と反応させ、 NO_x 含有排出ガス流の形成とともに有機ニトロ化合物を形成する第 1 の反応デバイス (図示されず) を含み、ここで、有機ニトロ化合物は、第 1 の反応デバイスから出ていく中間生産物ラインを介して排出され得、および、 NO_x 含有排出ガス流は、第 1 の反応デバイスから出ていく窒素酸化物ライン 1 を介して排出され得る。中間生産物ラインは、第 2 の反応デバイス (図示されず) に通じ、ここで、有機ニトロ化合物が水素含有反応ガスによって還元されて、有機アミノ化合物が水素含有排出ガス流の形成とともに形成され得る。

20

【 0 0 3 5 】

窒素酸化物ライン 1 に連結された還元装置は還元チャンバ 2 を含み、ここで、 NO_x 含有排出ガス流が、還元チャンバ 2 に通じる還元剤ライン 3 を介して供給される水素含有排出ガス流および / または外部から供給された水素流と合わされ、 NO_x 濃度の少なくとも部分的な低下のために、800 ~ 1700 の温度で反応し得る。

30

【 0 0 3 6 】

さらに、炭化水素化合物、空気、酸素含有排出ガスおよび / または酸素が還元チャンバ 2 に供給されてもよい。これは、別の供給ライン 6 および任意で燃焼用空気ライン 4 を介して生じる。バーナー 5 は、還元チャンバ 2 の上流に備えられ、還元剤ライン 3 および / または炭化水素化合物、空気および / または酸素用の供給ライン 4 は、バーナー 5 に通じている。還元チャンバ 2 は、さらに、その出口側に配置された熱交換器の形式で、反応中に放出される熱を回収するための廃熱利用デバイス 13 をさらに含む。

【 0 0 3 7 】

還元チャンバ 2 の下流に連結されて配置されるのはバーナーデバイス 7 であり、当該デバイスはバーナー 8、燃焼チャンバ 9 および還元デバイス 10 を含む。空気、酸素含有排出ガスおよび / または酸素は、バーナーデバイス 7 のバーナー 8 に燃焼用空気ライン 11 を介して供給され得る。アンモニア、尿素および / または他のアンモニア放出物質を供給し得るアンモニアライン 12 は、還元デバイス 10 に通じる。ここでは熱交換器である廃熱利用デバイス 14 は、バーナーデバイス 7 の出口側に付与される。

40

【 0 0 3 8 】

バーナーデバイス 7 の下流には、ガス洗浄デバイス 15 が提供され、ここから、精製されて窒素酸化物を含まない排出ガスが煙突 16 を介して周囲環境に排出される。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 9 】

(1) 窒素酸化物ライン

50

- (2) 還元チャンバ
- (3) 還元剤ライン
- (4) 燃焼用空気ライン / 別の供給ライン
- (5) バーナー
- (6) 別の供給ライン
- (7) バーナーデバイス
- (8) バーナー
- (9) 燃焼チャンバ
- (10) 還元デバイス
- (11) 燃焼用空気ライン
- (12) アンモニアライン
- (13) 廃熱利用デバイス
- (14) 廃熱利用デバイス
- (15) ガス洗浄デバイス
- (16) 煙突

10

本発明を図示目的で詳細に説明してきたが、そのような詳細は図示目的のみのためであり、特許請求の範囲で限定され得る点を除けば、当業者は本発明の主旨および範囲を逸脱することなく変形し得ることが理解されたい。

【 図 1 】

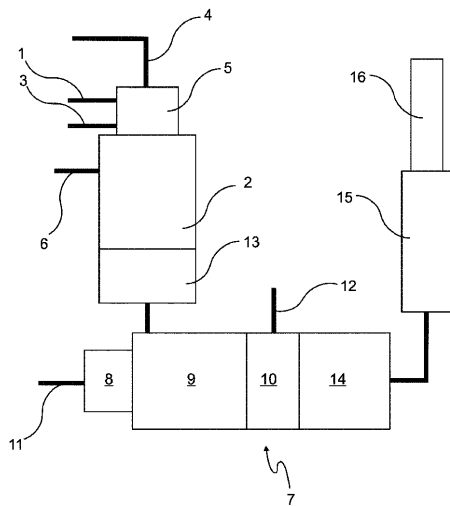


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/34
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/197268 A1 (KNAUF THOMAS [DE] ET AL) 1 August 2013 (2013-08-01) paragraphs [0032] - [0041]; claims 10-18 -----	1-21
Y	EP 0 379 307 A2 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 25 July 1990 (1990-07-25) page 9, line 19 - page 10, line 24 -----	1-21
A	US 2010/160685 A1 (RITTER JOACHIM C [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) paragraphs [0050], [0054], [0058], [0079]; figure 1 -----	1-21
A	US 2012/228218 A1 (FRITZ RUEDIGER [DE] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13) paragraph [0028] ----- -/-	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2015

Date of mailing of the international search report

11/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Focante, Francesca

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/062879

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 740 621 A (ADAMS EARL G [US] ET AL) 26 April 1988 (1988-04-26) figures 1, 2 -----	1,15
A	EP 0 803 278 A1 (APPLIED UTILITY SYSTEMS INC [US]) 29 October 1997 (1997-10-29) column 5, line 22 - column 9, line 10; figure 1 -----	1-21
A	US 2006/198779 A1 (HURST BOYD E [US] ET AL) 7 September 2006 (2006-09-07) paragraphs [0047] - [0055]; figure 1 -----	1-21
A	US 4 115 515 A (TENNER ARTHUR R ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) column 11, line 17 - column 12, line 35; claims 1, 2 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013197268 A1	01-08-2013	CN 103140464 A DE 102010038519 A1 EP 2598473 A2 JP 2013535459 A KR 20130129893 A US 2013197268 A1 WO 2012013672 A2	05-06-2013 02-02-2012 05-06-2013 12-09-2013 29-11-2013 01-08-2013 02-02-2012
EP 0379307 A2	25-07-1990	AU 616145 B2 AU 4792190 A CA 2007255 A1 DE 69006749 D1 DE 69006749 T2 EP 0379307 A2 JP H02277522 A US 4956161 A	17-10-1991 19-07-1990 13-07-1990 31-03-1994 30-06-1994 25-07-1990 14-11-1990 11-09-1990
US 2010160685 A1	24-06-2010	NONE	
US 2012228218 A1	13-09-2012	CN 102781843 A EP 2512993 A1 ES 2444276 T3 JP 2013514163 A KR 20120094514 A PT 2512993 E US 2012228218 A1 WO 2011082977 A1	14-11-2012 24-10-2012 24-02-2014 25-04-2013 24-08-2012 27-12-2013 13-09-2012 14-07-2011
US 4740621 A	26-04-1988	AU 587154 B2 AU 6459286 A BE 905671 A1 CA 1260958 A1 CH 669953 A5 DE 3636984 A1 FR 2589467 A1 GB 2182330 A IT 1212210 B JP 562120347 A NL 8602711 A US 4740621 A	03-08-1989 07-05-1987 16-02-1987 26-09-1989 28-04-1989 14-05-1987 07-05-1987 13-05-1987 22-11-1989 01-06-1987 01-06-1987 26-04-1988
EP 0803278 A1	29-10-1997	DE 69610759 D1 DE 69610759 T2 EP 0803278 A1	30-11-2000 22-03-2001 29-10-1997
US 2006198779 A1	07-09-2006	NONE	
US 4115515 A	19-09-1978	AU 512323 B2 AU 2234077 A CA 1097487 A1 GB 1576832 A JP 5606684 B2 JP 552127469 A NL 7704213 A US 4115515 A	02-10-1980 24-08-1978 17-03-1981 15-10-1980 20-02-1985 26-10-1977 24-10-1977 19-09-1978

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 C 211/45	(2006.01)	C 0 7 C	211/45	
C 0 7 C 211/46	(2006.01)	C 0 7 C	211/46	
B 0 1 D 53/56	(2006.01)	B 0 1 D	53/56	3 0 0
B 0 1 D 53/76	(2006.01)	B 0 1 D	53/76	Z A B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100124372

弁理士 山ノ井 傑

(72)発明者 ベルント、ペンネマン

ドイツ連邦共和国ベルギッシュ、グラートバッハ、リストシュトラッセ、1

(72)発明者 ウルリッヒ、ベストファール

ドイツ連邦共和国レーパーカーゼン、アドルフスシュトラッセ、2 2

(72)発明者 ディーター、フェルチュ

ドイツ連邦共和国ライヒリンゲン、シャーベーク、2 3

(72)発明者 スポッツウッド、ミラー

アメリカ合衆国テキサス州、フレンズウッド、ウエスト、ピエーゴ、1 1 0 6

F ターム(参考) 4D002 AA12 AC10 BA06 CA20 DA07 DA54 DA57 GA01 GA02 GA03

GB01 GB02 GB03 HA08

4H006 AA02 AC52 AD31 BD60 BD84 BE02 BE20