

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102267921 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110143358. 6

(22) 申请日 2011. 05. 26

(71) 申请人 陈贻盾

地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号
22 楼 201 室

(72) 发明人 陈贻盾

(51) Int. Cl.

C07C 233/56 (2006. 01)

C07C 231/02 (2006. 01)

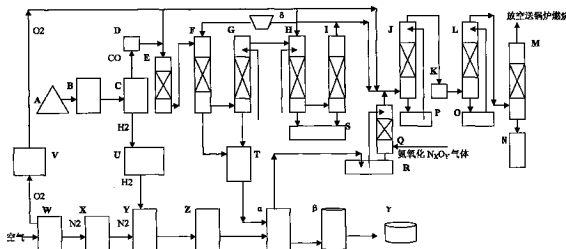
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种合成草酰胺连续工艺

(57) 摘要

一种合成草酰胺连续工艺,属于催化、化工、环保和肥料领域。采用煤制合成气,经变压吸附分离技术得到 $H_2 \geq 99.0V\%$ 氢气和工业 CO;把空气经深冷分离技术得到 $N_2 \geq 99.0V\%$ 氮气和工业 O_2 。用 $H_2 \geq 99.0v\%$ 氢气和 $N_2 \geq 99.0v\%$ 氮气按 $N_2 : H_2 = 1 : 3$ 比例混合、送合成氨反应塔生产合成氨;工业 CO 气体经脱氢、除氧、除水后与 RONO 气体送反应塔催化合成草酸酯,反应尾气中的 NO 用工业 O_2 和含醇量 $\geq 10wt\%$ 醇-水溶液反应生成 RONO 回收循环利用;合成的草酸酯与合成氨直接送反应釜合成缓效氮肥草酰胺,取代尿素或碳酸氢铵用于农牧业生产,具有良好经济、社会效益,是 C1 化工和氮肥工业的重要发展方向。



1. 一种合成草酰胺连续工艺,其特征在於:该连续工艺包括如下步骤:

(1) 採用煤或天然气制成合成气 $\text{CO}+\text{H}_2$, 经变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术, 将合成气中的 CO 和 H_2 分离; 分离得到 $\text{H}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 的氢气用於作为合成氨反应所需要的氢气; 分离得到的一氧化碳气体用於作为 CO 气相催化合成草酸酯的 CO 原料;

(2) 採用深冷分离技术或变压吸附分离技术, 将空气中的氮气与氧气分离, 分离得到 $\text{N}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 的氮气直接用於作为合成氨反应所需要的氮气; 分离得到的氧气直接用於作为 CO 气相催化合成草酸酯反应所需要的氧气;

(3) 将步骤 (1) 得到 $\text{H}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氢气和步骤 (2) 得到 $\text{N}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氮气, 按 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 比例混合, 採用催化方法把 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气中的氧气和少量 CO 净化后, 直接送合成氨反应塔生产合成氨, 未反应的 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气体回收循环利用; 生成的氨经冷凝分离后, 用於与步骤 (4) 合成的草酸酯反应生成草酰胺;

(4) 将步骤 (1) 合成气分离氢气后得到的 CO 气体, 经过脱氢、除氧、除水净化后, 直接与亚硝酸酯气体混合送去进行 CO 气相催化合成草酸酯反应, 催化剂採用铂族金属载体催化剂, 催化剂的金属含量为载体重量的 $0.01 \sim 5\text{wt}\%$, 合成草酸酯的反应温度为 $80 \sim 200^\circ\text{C}$, 反应压力为 $0.01 \sim 0.5\text{MPa}$, 反应空速为 $1000 \sim 10000 \text{小时}^{-1}$; 反应产物经冷却分离得到的草酸酯和用醇类吸收反应尾气中的草酸酯得到的草酸酯-醇类溶液一起, 送下一步合成草酰胺, 反应尾气回收循环利用;

(5) 将步骤 (3) 生产的合成氨和步骤 (4) 合成的草酸酯及用醇类吸收反应尾气中的草酸酯得到的草酸酯-醇类溶液进行混合, 送合成草酰胺反应釜反应生产草酰胺。草酸酯-醇类溶液的浓度为 $1 \sim 98\text{wt}\%$, 反应温度为 $1 \sim 100^\circ\text{C}$, 反应压力 $P \approx 0.05 \sim 1.0\text{MPa}$, 所用的氨可以是液氨或气氨, 氨的浓度为 $0.1 \sim 99.5\text{wt}\%$; 反应时间为 $1.0 \sim 15$ 小时, 反应生成的醇类回收循环利用。

2. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺, 其特征在於: 权利要求 1 步骤 (3) 由 $\text{N}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氮气和 $\text{H}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氢气按 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ (体积比) 混合得到的 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气体中的少量氧气和少量 CO 气体, 採用催化方法除去, 催化剂採用铂族金属载体催化剂, 铂族金属的含量为载体重量的 $0.01 \sim 5\text{wt}\%$, 反应温度为 $50 \sim 400^\circ\text{C}$, 反应压力为 $0.01 \sim 1.0\text{MPa}$, 反应空速为 $500 \sim 5000\text{hr}^{-1}$; 经过净化后, 使 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气体中, $\text{O}_2 \leq 1 \times 10^{-5}$, $\text{CO} \leq 1 \times 10^{-6}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺, 其特征在於: 权利要求 1 步骤 (1) 分离得到的用於作为合成草酸酯的 CO 气体, 其组成为: $\text{CO} \geq 30 \sim 99\text{V}\%$ 、 $\text{H}_2 \approx 0.01 \sim 10\text{V}\%$ 及少量的 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 Ar 等, 採用催化反应方法同时除去气体中的氢气和氧气, 催化剂採用铂族金属载体催化剂, 铂族金属的含量为载体重量的 $0.01 \sim 5\text{wt}\%$, 反应温度为 $80 \sim 400^\circ\text{C}$, 接触时间为 $0.1 \sim 30$ 秒, 反应压力为 $0.01 \sim 1.0\text{MPa}$, 经过脱氢、除氧净化后, 使工业 CO 气体中, $\text{H}_2 \leq 1 \times 10^{-4}$ 、 $\text{O}_2 \leq 1 \times 10^{-3}$, 净化后的气体直接作为合成草酸酯用 CO 原料。

4. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺, 其特征在於: 权利要求 1 步骤 (3) 合成草酸酯反应尾气中的 NO 气体, 採用普氧和含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇-水溶液进行反应。按气体中 $\text{NO} : \text{O}_2 = 4.02 \sim 6$ (克分子比) 的比例送入氧气, 所用的氧气是浓度为 $\text{O}_2 \approx 20 \sim 98\text{v}\%$ 的工业氧气; 按 $\text{NO} : \text{醇} = 1 : 1 \sim 4$ (克分子比) 的比例送入含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇-水溶液, 所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇, 使尾气中 NO 气体再生成亚硝酸酯回

收循环使用,回收的气体大部份返回合成草酸酯合成塔循环利用,少部份需要排放的反应尾气送下一步经回收醇类和氮氧化物及消除污染处理后排放。

5. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺,其特征在于:权利要求 4 所述的反应尾气中的 NO 气体,在回收再生和循环利用反应过程中,由于副反应损失的 NO 气体及由于部份反应尾气排放损失的 NO 气体,采用氨空气氧化产生的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$) 或采用硝酸工业尾气中回收的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$) 进行补充;氮氧化物 N_xO_y 的浓度为 $0.1 \sim 30V\%$,先用含醇量 $\geq 10wt\%$ 的醇-水溶液与氮氧化物 N_xO_y 反应,反应温度 $T = -10 \sim 100^\circ C$,所用的醇类是甲醇或乙醇或丙醇或丁醇;酯化反应后的气体送下一步继续进行二次氧化酯化反应,生成的亚硝酸酯作为合成草酸酯用的反应原料。

6. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺,其特征在于:把权利要求 4 所述需要排放的反应尾气和权利要求 5 所述酯化反应后的气体一起送入二次氧化酯化塔,与适量氧气和醇类继续进行氧化酯化反应,按气体中 $NO : O_2 = 4 : 1.02 \sim 3.95$ (克分子比) 的比例送入氧气,所用的氧气是 $O_2 \approx 20 \sim 98v\%$ 的工业氧气;按 $NO : 醇 = 1 : 1 \sim 4$ (克分子比) 的比例送入含醇量 $\geq 10wt\%$ 的醇-水溶液,所用的醇类是甲醇或乙醇或丙醇或丁醇;经二次氧化酯化反应后的气体进行压缩和冷凝,压缩压力 $P \approx 1.0 \sim 10Mpa$,冷凝温度 $T \approx -30 \sim 50^\circ C$,然后用醇含量 $\geq 40wt\%$ 的醇类吸收气体中的亚硝酸酯回收循环利用,所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇。用醇吸收后的气体经过冷凝与分离,冷凝液体回收循环利用,排放 CO, N_2, O_2, Ar, CH_4 等非凝气体,送锅炉燃烧。

7. 如权利要求 1 所述的一种合成草酰胺连续工艺,其特征在于:权利要求 1 步骤 (1) 分离得到的用于作为合成草酸酯的 CO 原料气体,其中 $CO \geq 30 \sim 99V\%$ 、 $H_2 \approx 0.01 \sim 10V\%$ 及少量的 O_2, N_2, CH_4, Ar 等,这种气体既可以采用煤或天然气或油田气或重质油或生物质或城市废弃物转化为合成气、经变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术制得,也可以直接采用如合成氨铜洗回收工业 CO 气体、炼钢转炉尾气、黄磷炉尾气、密闭电石炉尾气、铁合金炉尾气、炼焦炉尾气等各种回收的 CO 资源。

一种合成草酰胺连续工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化工、催化、化肥和环保的技术领域,它涉及到一条完整的用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”。这条完整的“合成草酰胺连续工艺”全部采用工业煤炭、工业 CO、工业 NO、工业氧气、工业氮气、工业氢气和工业醇类作为反应原料,整个工艺由合成氨、合成草酸酯和合成草酰胺三个主要部分组成,实现缓效氮肥草酰胺的连续规模工业化生产。

背景技术

[0002] 尿素和碳酸氢铵都是容易溶解于水的速效氮肥。2009 年全世界尿素生产能力约达 1.592 亿吨,需求量约为 1.548 亿吨。我国是世界上最大的氮肥生产国和消费国,2009 年尿素的产能接近 6300 万吨,占世界总产量的 1/3 强;每年施用的尿素肥料达到 4500 万吨。我国所施用的氮肥(尿素和碳酸氢铵),通过挥发、淋溶和水径流等途径,平均损失率达 45%,每年损失的氮肥高达 945 万吨纯氮,相当于 2050 多万吨尿素。化肥的大量流失,不但造成大量资源和能源的严重浪费,也严重影响农牧业生产的发展;同时还引起一系列的环境问题。据调查某些农业高度集约化地区,氮肥的不合理施用导致地下水硝酸盐的严重超标,有些地区竟达到 100% 的超标程度,并造成蔬菜、水果中的硝酸盐超标。近年来,大气中氮氧化物排放量增加、江、河、湖流域和沿海水域经常发生赤潮现象等环境问题,也都与氮肥的不合理施用密切相关。

[0003] 为了解决氮肥的严重损失和浪费,提高尿素和碳酸氢铵等速效氮肥的有效利用率,我国和世界各国的科技工作者,都投入了大量人力、物力和资金,对尿素或碳酸氢铵等速效肥料改造成缓效肥料进行研究和开发。已经开发出的缓效肥料品种包括:包膜控释肥料、包膜缓释肥料,以及加入硝化抑制剂或脲酶抑制剂等制成的各种稳定性肥料。近年还新开发成功用聚天冬氨酸作为氮肥增效剂,制成聚天冬氨酸尿素、聚天冬氨酸复合肥和释控肥,用来控制和促进粮食、蔬菜、瓜果、花卉等农作物对氮肥养份的吸收,以提高氮肥的利用率和增加产量。但这些肥料都是把速效氮肥尿素或碳酸氢铵拿来二次加工,不但工艺复杂,费工、费时,还需要消耗大量包膜高分子材料。而这些包膜高分子材料本身都不是肥料,从而增加肥料成本。这样做,不但浪费资源和能源,也大大增加农牧民的经济负担。因此,迫切需要生产一种最适合农牧业、林业、瓜果、蔬菜、花卉业生产需要的、稳定性良好的缓效氮肥。草酰胺就是目前最好的选择品种。

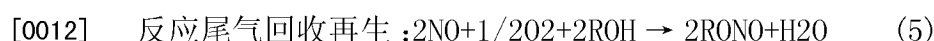
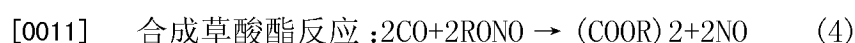
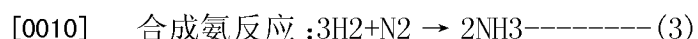
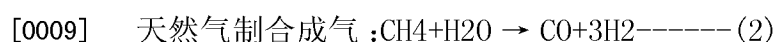
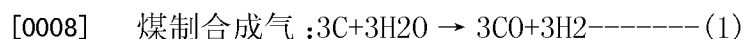
[0004] 草酰胺是一种优质缓效氮肥。它在水中的溶解度很小,仅 0.016%,施肥后不容易被水流带走损失。草酰胺可以缓慢释放出植物生长所必须的氨态氮,不会因施肥不及时造成氮肥缺少使作物减产,也不会因施肥过量造成植物吸收过量氮肥而奇形生长,有利于提高农作物产量。用草酰胺作为氮肥施用,既有利于提高氮肥的利用率,又能减少氮肥流失造成的水源污染。它可以作为基肥一次施用,节省施肥劳动力。据日本和前苏联已经实验的结果证实,由于草酰胺在水中的溶解度小,施肥后不容易被水流带走损失,草酰胺的氮的利用率高达 65~80%,是尿素的二倍多。合成氨和尿素都需要高温、高压才能生产,用草酰胺

代替尿素或碳酸氢铵作为氮肥施用,可以大大减少氮肥的损失和浪费,从而达到减少合成氨和合成尿素的生产量,以达到节约生产合成氨和尿素所需要的资源和能源,从而达到节约资源、节约能源的目标。同时,草酰胺作为基肥施用,可以大大节省施肥劳力和成本、既可以用于农作物生产,更特别适合于林业、牧业、瓜果、蔬菜、花卉业和特种种植业的需要。有资料指出,用草酰胺代替尿素用于牧草施肥,牧草的产量可以提高6倍。我国和世界有60多亿人口,种植粮食、水果、蔬菜、花卉以及发展林、牧业等需要的氮肥有数亿吨,其数量之大,是其他化工产品的用量无法比拟的。所以,采用工业原料来合成草酰胺,其作用、意义和发展前景巨大。

[0005] 目前,草酰胺是用氢氰酸经过催化氧化生成乙氰,然后再把乙氰水解得到草酰胺(见:陈贻盾:“新型氮肥草酰胺及其合成”《化学通报》1984年第九期P35~38及其参考文献)。这种生产方法,成本高,污染严重,只能少量生产用于作为化工原料,根本无法大规模生产来满足农牧业生产的发展需要。

[0006] 同时,现在世界各国的合成氨技术,都是将煤或天然气等原料制成含氢和氮的粗原料气(合成气),然后将粗原料气进行包括中温和低温变换、低温甲醇洗脱硫、脱碳以及气体甲烷化精制等净化处理工艺,除去氢气和氮气以外的杂质。合成氨这种传统的造气和净化的工艺方法,设备多、投资大,操作烦琐,浪费资源和能源,迫切需要进行改进。随着C1化学技术的进步,气体分离和净化技术已经取得长足发展,现在已经可以采用公知的变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术把CO和H₂分离的方法,来制取合成氨需要的H₂ ≥ 99.0V%的氢气,也可以通过空气的深冷分离技术或变压吸附分离技术,制取合成氨所需要的N₂ ≥ 99.0V%的氮气。用现代气体分离技术来取代传统合成氨的造气净化工艺技术,既可以大大减少设备投资和操作费用,又可以减少资源和能源的浪费,达到节能、减排、降耗、减轻环境污染的目标。这样做有利于促进经济社会的可持续发展,是当前化肥工业的重要发展方向。

[0007] 用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”,是20世纪80年代兴起的C1化工新工艺、新技术。它是将煤或天然气转化为合成气(CO+H₂)(式1或式2),用变压吸附技术或膜分离技术或深冷分离技术把CO与H₂分离,先用H₂ ≥ 99.0V%氢气和从空气中分离得到的N₂ ≥ 99.0V%氮气在催化剂作用下生产合成氨(式3);同时用分离得到的CO气体和亚硝酸酯气体进行“CO气相催化合成草酸酯”(式4),反应尾气中的NO与醇类及氧气反应、生成亚硝酸酯回收循环利用(式5);然后把“草酸酯与氨反应合成草酰胺”(式6)。在整个反应过程中,NO和醇类理论上是不消耗的,所以只需用煤、水及空气中的氧和氮就可以合成出重要的化工原料和缓效氮肥草酰胺(式7)。这样做,合成气中的CO和H₂都得到充分利用。这是一条物料利用最合理、资源最节约、原料最便宜、能源消耗最节省的合成缓效氮肥草酰胺的工艺技术路线,它又是循环经济型产业和低能耗型产业,符合环境友好环保工程要求,是当代C1化工的重要发展方向。



[0013] 合成草酰胺反应： $(\text{COOR})_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{CONH}_2)_2 + 2\text{ROH}$ (6)

[0014] -----

[0015] 合成草酰胺总反应式： $3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow (\text{CONH}_2)_2 + \text{CO}$ ---- (7)

[0016] 由式 (7) 看到, 只需用煤、水和空气 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 就能合成出重要化工原料和缓效氮肥草酰胺, 原料路线和工艺技术都具有极大的优越性。

[0017] 用这条反应原料路线和工艺技术来实现“合成草酰胺连续工艺”, 全世界各国至今都还没有先例。发明专利“气相催化合成草酸酯连续工艺”(ZL90101447.8), 已经完成 300 吨/年规模中试、并建成世界上第一套“万吨级煤制乙二醇工业化示范装置”。用褐煤年产 20 万吨乙二醇工业装置也已经建成并投产成功。这些实践说明, CO “气相催化合成草酸酯连续工艺”技术已经完全成熟并实现大规模产业化生产, 为大规模生产草酰胺创造了有利条件。本发明专利比 ZL90101447.8 的适用范围更广, 用于 NO 气体氧化酯化反应所需要的醇类浓度由原来醇含量 $\geq 20\text{wt}\%$ 醇-水溶液扩大到可以采用含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇-水溶液, 使合成草酸酯的原料资源更加丰富, 工艺操作条件更加简便, 为降低成本创造了更有利条件。

[0018] 至今, 还没有见到用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”的报导; 也没有见到直接采用变压吸附分离技术或膜分离技术或深冷分离技术制取的 N_2 气和 H_2 气直接用于生产合成氨的报导; 更没有看到将合成氨直接用于生产缓效氮肥草酰胺、并完全取代高温、高压合成尿素的生产氮肥工业的生产工艺的报导。

发明内容

[0019] 本发明“合成草酰胺连续工艺”的目的之一是, 解决全部采用工业煤、工业 CO、工业 N_2 、工业 O_2 、工业 H_2 、工业醇类、工业氨等工业原料来作为合成缓效氮肥草酰胺反应原料的“合成草酰胺连续工艺”;

[0020] 本发明的目的之二是, 采用变压吸附分离技术或膜分离技术或深冷分离技术直接从合成气提取合成氨所需要的 $\text{H}_2 \geq 99.0\%$ 氢气和采用变压吸附分离技术或深冷分离技术直接从空气中分离提取合成氨所需要的 $\text{N}_2 \geq 99.00\%$ 氮气, 代替传统合成氨工业制取氮-氢气方法用于合成氨的“合成草酰胺连续工艺”,

[0021] 本发明的目的之三是, 采用当代 C1 化工最新开发成功的 CO “气相催化合成草酸酯连续工艺”直接用于生产缓效氮肥草酰胺的“合成草酰胺连续工艺”,

[0022] 本发明的目的之四是, 用 C1 化学方法合成缓效氮肥草酰胺代替传统氮肥工业全部生产速效氮肥尿素或碳酸氢铵的生产工艺的“合成草酰胺连续工艺”, 使氮肥工业传统的生产工艺过程发生革命性的变革, 用大量生产缓效氮肥草酰胺代替生产速效氮肥尿素或碳酸氢铵, 并大量推广用于农业、林业、牧业、水果、蔬菜、花卉等生产活动中, 使这些产业的传统施肥方式发生根本改变, 以更有利于促进这些产业的发展, 达到既能有效提高农牧业产品的产量和质量, 取得更好经济效益和社会效益; 又能有效减少资源和能源的浪费、减轻环境污染, 为保持我国经济、社会的健康、稳定、可持续发展作贡献。

[0023] 本发明采用煤或天然气以及空气作为反应原料的“合成草酰胺连续工艺”, 由合成氨、CO 气相催化合成草酸酯和合成草酰胺三个主要部份组成。其特征在于采用如下三部份合成工艺步骤:

[0024] 1、合成氨生产采用如下合成工艺步骤：

[0025] (1) 合成氨需要的 $H_2 \geq 99.0V\%$ 氢气，采用煤或天然气制成合成气 [式 (1) 或式 (2)]，经变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术，把合成气的 H_2 气体与 CO 分离制得；

[0026] (2) 合成氨需要的 $N_2 \geq 99.0V\%$ 氮气，直接用深冷分离技术或变压吸附分离技术，把空气中的 N_2 与 O_2 分离制得；

[0027] (3) 将步骤 (1) 分离得到 $H_2 \geq 99.0V\%$ 的氢气与步骤 (2) 分离得到 $N_2 \geq 99V\%$ 的氮气，按照 $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (体积比) 配成 N_2-3H_2 混合气。混合气体中少量氧气和少量 CO 气体，采用催化方法除去，催化剂采用铂族金属载体催化剂，铂族金属的含量为载体重量的 $0.01 \sim 5Wt\%$ ，反应温度为 $50 \sim 400^\circ C$ ，反应空速为 $500 \sim 5000hr^{-1}$ ，反应压力为 $0.01 \sim 1.0Mpa$ ；经过催化脱氧净化后，使合成氨混合气体中，氧气含量 $O_2 \leq 1 \times 10^{-5}$ ； CO 含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。净化后得到的混合气体送入合成氨催化反应塔生产合成氨。生成的合成氨经过冷凝分离后送步骤 3 与草酸酯反应合成草酰胺，未反应的 N_2-3H_2 混合气体回收循环利用。

[0028] 2、草酸酯生产采用如下合成工艺：

[0029] (1) 将煤或天然气制成合成气，经过变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术得到工业 CO ($CO \approx 30 \sim 99V\%$ 、 $H_2 \approx 0.01 \sim 10V\%$ 以及少量的 O_2 、 N_2 、 Ar 、 CH_4 等) 气体，气体中的氢气和氧气，采用催化氧化方法同时除去，催化剂采用铂族金属载体催化剂，铂族金属的含量为载体重量的 $0.01 \sim 5Wt\%$ ，反应温度为 $50 \sim 400^\circ C$ ，接触时间为 $0.1 \sim 30$ 秒；反应压力为 $0.01 \sim 1.0Mpa$ 。经脱氢净化处理后，使工业 CO 气体中 $H_2 \leq 1 \times 10^{-4}$ ，同时使 $O_2 \leq 1 \times 10^{-3}$ ，净化后的 CO 气体直接用于作为合成草酸酯的 CO 反应原料。

[0030] (2) CO 气相催化合成草酸酯：把经过上述脱氢净化后的工业 CO 气体与亚硝酸酯 $RONO$ 气体混合后送入草酸酯催化反应塔，进行气相催化合成草酸酯反应，反应气体中： $CO \approx 25 \sim 90V\%$ ， $RONO \approx 1 \sim 40V\%$ 及 N_2 等，催化剂采用铂族金属载体钯催化剂，催化剂的金属含量为载体重量的 $0.01 \sim 5Wt\%$ ；合成反应温度为 $80 \sim 200^\circ C$ ，反应压力为 $0.01 \sim 0.5Mpa$ ，反应空速为 $1000 \sim 10000$ 小时⁻¹；生成的草酸酯产物经过冷凝分离后进入草酸酯接收罐，并与反应尾气中用醇类吸收草酸酯的醇溶液一起送到步骤 3 与氨反应生成草酰胺；分离草酸酯后的反应尾气送步骤 2(3) 进行 NO 气体的氧化酯化反应，回收循环利用；

[0031] (3) 将步骤 2(2) 所述的分离了草酸酯后的反应尾气中的 NO 气体与氧气及醇类送入氧化酯化反应工序，进行氧化酯化反应；按 $NO : O_2 = 4.02 \sim 6$ (克分子比) 的比例送入氧气，采用的氧气是前述从空气中分离 N_2 后得到的工业氧气，氧的浓度为 $20 \sim 99V\%$ ；按 $NO : 醇 = 1 : 1 \sim 4$ (克分子比) 的比例送入含醇量 $\geq 10Wt\%$ 的醇水溶液，所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇；反应温度在 $-20 \sim 100^\circ C$ 之间；反应压力 $P = 常压 \sim 3Mpa$ 。氧化酯化反应后的气体大部份送步骤 2(2) 回收循环利用，少量需要排放的反应尾气送步骤 2(4) 处理，回收 $RONO$ 和醇类后排空。

[0032] (4) 前述工艺步骤 2(3) 所述的 NO 气体在氧化酯化反应过程中，由于副反应损失的 NO 气体或由于部份反应尾气排放损失的 NO 气体，采用氨空气氧化产生的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$) 或采用回收硝酸工业尾气中的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$) 进行补充，先用含醇量 $\geq 10wt\%$ 的醇 - 水溶液与工业氮氧化物 N_xO_y 气体进行酯化反应；其中，

工业氮氧化物 N_xO_y 的浓度为 0.1 ~ 30V% ; 所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇 ; 反应温度 $T = -10 \sim 100^\circ\text{C}$; 反应压力 $P = \text{常压} \sim 3\text{Mpa}$ 。酯化反应后的气体送步骤 2(5) 继续与氧和醇类进行二次氧化酯化反应 ;

[0033] (5) 前述工艺步骤 2(3) 中将所述的需要排放的反应尾气和由步骤 2(4) 需要进行二次氧化酯化反应的含氮氧化物 N_xO_y 气体一起, 与适量的氧气和醇类送入二次氧化酯化反应塔进行二次氧化酯化反应, 按 $\text{NO} : \text{O}_2 = 4 : 1.02 \sim 3.95$ (克分子比) 的比例送入氧气 ; 所用的氧气的浓度在 20 ~ 98V% ; 按 $\text{NO} : \text{醇} = 1 : 1 \sim 4$ (克分子比) 的比例送入含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇水溶液, 所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇, 反应温度在 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间 ; 将二次氧化酯化反应后气体中的醇类及水份冷凝分离后, 再将气体进行冷凝和压缩, 压缩压力为 $P \approx 1.0 \sim 10\text{Mpa}$, 冷凝温度为 $-30 \sim 50^\circ\text{C}$, 然后用醇含量 $\geq 40\text{wt}\%$ 的醇类吸收压缩气体中的亚硝酸酯, 所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇 ; 吸收了亚硝酸酯的醇类回收循环使用。经醇类吸收亚硝酸酯后的尾气继续进行压缩和冷凝, 压缩压力为 $P \approx 1.0 \sim 10\text{Mpa}$, 冷凝温度为 $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ 、使气体中的亚硝酸酯及醇类被充分冷凝液化, 并与 CO 、 N_2 、 Ar 、 CH_4 等非冷凝气体分离 ; 被冷凝液化了的亚硝酸酯和醇类回收循环使用, 排放 CO 、 N_2 、 Ar 、 CH_4 等非冷凝气体送锅炉燃烧。

[0034] 3、合成草酰胺采用如下生产工艺 :

[0035] (1) 采用步骤 1(3) 生产的合成氨和步骤 2(2) 合成的草酸酯及用醇类吸收反应尾气中的草酸酯得到的醇溶液一起, 直接送入合成草酰胺反应釜生成草酰胺, 醇类回收循环使用。草酸酯醇溶液的浓度为 1 ~ 98wt% , 反应温度控制在 1 ~ 100°C 之间, 反应压力为 0.05 ~ 1.0MPa。所用的氨可以是液氨或气氨, 氨浓度为 0.1 ~ 99.5V% 均可 ; 反应时间 $t \approx 1.0 \sim 15$ 小时 ;

[0036] (2) 用离心分离或挤压分离方法将 3(1) 合成反应生成的草酰胺与母液分离, 回收母液循环使用。草酰胺产品经烘干、造粒成型、包装出售。

[0037] 本发明专利所用的工业 CO ($\text{CO} \geq 30 \sim 99\text{V}\%$ 、 $\text{H}_2 \approx 0.01 \sim 10\text{V}\%$ 及 N_2 、 O_2 、 Ar 、 CH_4 等) 气体, 既可以采用煤或天然气或油田气或重质油或生物质或城市废弃物转化为合成气、经变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术制得 ; 也可直接采用如合成氨铜洗回收的 CO 气体、炼钢转炉尾气、黄磷炉尾气、密闭电石炉尾气、铁合金炉尾气、炼焦炉尾气等各种回收的 CO 资源。

[0038] 本发明的最大特点是, 采用煤或天然气经合成气连续生产缓效氮肥草酰胺, 代替传统氮肥工业主要以生产速效氮肥尿素或碳酸氢铵, 使氮肥工业的生产和供应都发生结构性和革命性的变革, 从而为农业、牧业、林业、瓜果、蔬菜、花卉业等提供大量缓效氮肥草酰胺, 使传统的施肥方式发生重大变革。这对于减少氮肥的流失和浪费, 降低施肥成本, 提高氮肥的有效利用效率, 进而提高农牧业及各种种植业的产量和质量, 并有效减轻由于施用氮肥引起的水源和环境污染, 用以改善人类的生存环境和健康条件, 为促进国民经济和社会的更加和谐、健康、稳定发展作贡献 ;

[0039] 本发明的第二个特点是, 对传统的合成氨造气工艺和生产工艺进行改造, 采用当代先进的变压吸附分离技术或深冷分离技术或膜分离技术来制取合成氨需要的 $\text{H}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氢气和 $\text{N}_2 \geq 99.0\text{V}\%$ 氮气, 改变传统合成氨需要的 $3\text{H}_2\text{-N}_2$ 气体是由合成气经过中温和低温一氧化碳水煤气变换过程、低温甲醇洗脱硫、脱碳过程以及气体甲烷化精制

过程等复杂工艺；同时革除合成氨工业必须生产 CO₂ 用于生产尿素或碳酸氢铵的传统生产工艺，革除传统氮肥工业在高温、高压条件下，用 NH₃ 与 CO₂ 合成尿素的生产工艺。这样做，可以省去合成尿素所需要的高温、高压设备和巨额投资，有效降低操作费用，节约资源和能源，并有效减少 CO₂ 的生产和排放。

[0040] 本发明的第三个特点是，全部采用工业煤或天然气、工业 CO、工业 NO、工业 H₂、工业 O₂、工业 NH₃、和工业醇类作为反应原料，既能为大规模实现用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”，提供十分充足的原料来源，又可大大降低原料成本，为本技术的大规模推广应用创造了有利条件；

[0041] 本发明的第四个特点是，用这条工艺技术路线来生产草酰胺，原料最便宜，资源利用最合理。煤或天然气制成合成气的 CO 和 H₂ 组分都得到充分利用；并且可以充分利用各种回收的 CO、NO 资源，是真正资源节约型、能源节约型和循环经济产业，符合环境友好环保工程标准，使本技术更具实用性和先进性。这对实现资源的有效综合利用、减少资源和能源消耗、减轻环境污染、改善人类生存环境和健康条件，保持经济、社会的可持续发展等有重要作用；

[0042] 本发明的第五个特点是，用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”，可以使企业办成能生产多种化工原料的联合化工企业，以形成一个巨大的新兴产业群，创造良好经济社会效益，使企业得到更快更好的发展。我国现有 500 多家大、中、小型合成氨厂和尿素生产企业，这些企业为我国的化肥和农牧业生产发展作出了很大贡献；但这些企业目前只能单一生产经济效益低、能耗、物耗都很高的合成氨及速效氮肥（尿素和碳酸氢铵），企业的发展受到很大制约。本发明“合成草酰胺连续工艺”可以在这些大、中、小型合成氨厂大量推广应用，充分利用合成氨厂现有的配套设施（特别是现有的 CO、NO 资源）和技术力量，把合成氨厂办成既能生产氮肥草酰胺，又能同时生产草酸酯、草酸、乙二醇、草酰氯、草酰肼、乙醇酸、乙醛酸、草酸苯酯等多种重要化工原料的联合化工企业，为国家形成一个巨大的新兴产业群，并创造大批就业机会，以创造更好的经济和社会效益，为促进我国经济社会的长期可持续发展作贡献。

附图说明

[0043] 附图是用煤或天然气经合成气“合成草酰胺连续工艺”流程示意图。其中：A 是煤或天然气气源；B 是合成气发生炉；C 是变压吸附分离装置；D 是 CO 贮气柜；E 是 CO 气体脱氢反应塔；F 是草酸酯合成塔；G 是草酸酯醇吸收塔；H 是 NO 氧化酯化塔；I 是尾气冷凝分离塔；J 是二次氧化酯化塔；K 是尾气压缩机；L 是尾气醇类吸收塔；M 是尾气冷凝分离塔；N 是尾气冷凝液贮罐；O 是酯类吸收液循环槽；P 是醇类回收循环液贮槽；Q 是酯化反应塔；R、S 是醇类回收循环液贮槽；T 是草酸酯产物接收贮罐；U 是氢气贮气柜；V 是氧气贮气柜；W 是空气分离装置；X 是氮气贮气柜；Y 是合成氨气体贮气柜；Z 是合成氨反应塔；α 是合成草酰胺反应釜；β 是草酰胺产物贮槽；γ 是草酰胺造粒成型机；δ 是合成气循环压缩机

具体实施方式

[0044] 第一步，合成气的生产及其分离：

[0045] 用煤或天然气或油田气 A 经合成气发生炉 B 制取合成气 (CO+H₂)，经变压吸附分离

装置或深冷分离装置或膜分离装置 C, 将合成气的 CO 与 H₂ 分离。分离得到 H₂ ≥ 99.0V% 氢气存放在氢气贮气柜 U 用于提供作为合成氨所需的氢源; 分离得到的 CO 气体存放于一氧化碳贮气柜 D 用于提供作为合成草酸酯用的 CO 气源。CO 气体的组成为: CO ≈ 30 ~ 99V%、H₂ ≈ 0.01 ~ 10V% 及少量 N₂、CH₄、Ar、CO₂ 等。合成草酸酯反应需要的 CO 原料气也可利用各种回收的 CO 资源, 如: 合成氨铜洗回收 CO 气体、炼钢转炉尾气、黄磷炉尾气、铁合金炉尾气、密闭电石炉尾气、炼焦炉尾气等;

[0046] 第二步, 空气分离:

[0047] 用变压吸附分离装置或深冷分离装置 W, 把空气中的 N₂ 与 O₂ 分离, 分离得到 N₂ ≥ 99.0V% 的氮气送入氮气贮气柜 X 用于提供作为合成氨的 N₂ 气源; 分离得到的氧气 O₂ 存放于氧气贮气柜 V 用于提供作为 CO 气相催化合成草酸酯反应所需要的氧气源。

[0048] 第三步, 生产合成氨:

[0049] 将第一步从合成气分离存放于气柜 U 的 H₂ ≥ 99.0V% 的氢气和第二步从空气中分离存放于气柜 X 的 N₂ ≥ 99.0V% 的氮气, 按 N₂: H₂ = 1: 3 的比例混合后放入合成氨气体贮气柜 Y, 气体中少量氧气和少量 CO 气体通过催化方法除去, 催化剂采用铂族金属载体催化剂, 铂族金属的含量为载体重量的 0.01 ~ 5Wt%, 反应温度为 50 ~ 400℃; 反应压力为 0.01 ~ 1.0MPa; 反应空速为 500 ~ 10000hr⁻¹。经过催化反应后, 使合成氨反应气体中氧气含量 O₂ ≤ 1 × 10⁻⁵; 然后把合成氨气体送入装有合成氨催化剂的反应塔 Z 生产合成氨; 未反应的气体回收循环利用。生产的氨经过冷凝分离后直接送入第五步的草酰胺反应釜 α 合成草酰胺

[0050] 第四步, 草酸酯的催化合成:

[0051] (1) CO 气体的脱氢除氧净化: 将第一步存放于一氧化碳气柜 D 的 CO 气体, 或各种回收的 CO 资源 (如合成氨铜洗回收 CO 等各种回收 CO 资源), 与从氧气贮气柜 V 经管道送入的氧气混合, 送入脱氢催化反应塔 E, 同时除去工业 CO 气体中的氢气和氧气, 催化剂采用铂族金属载体催化剂, 铂族金属的含量为载体重量的 0.01 ~ 5Wt%; 反应所用氧气是浓度为 20 ~ 98V% 的工业氧气; 反应温度为 80 ~ 400℃、接触时间为 0.05 ~ 30 秒, 反应压力 P ≈ 0.01 ~ 5.0MPa。经过脱氢除氧净化反应后, 使工业 CO 气体中, H₂ ≤ 1 × 10⁻⁴, O₂ ≤ 1 × 10⁻³; 净化后的这种工业 CO 气体经脱水后即可直接送入合成塔 F 作为合成草酸酯的 CO 原料气源。

[0052] (2) 气相催化合成草酸酯:

[0053] 把第四步 (1) 经过净化处理后的工业 CO 气体, 与从管道送入的亚硝酸酯 (RONO) 气体混合, 混合气体的组成为: CO ≈ 20 ~ 90V%, RONO ≈ 5 ~ 60V% 及 N₂ 等, 然后使反应气体进入装有合成草酸酯催化剂的反应器 F, 进行气相催化合成草酸酯反应。催化剂采用铂族金属载体催化剂, 催化剂的金属含量为载体重量的 0.01 ~ 5Wt%; 反应温度为 80 ~ 200℃, 反应压力为 0.01 ~ 0.5MPa, 反应空速为 1000 ~ 10000 小时⁻¹。反应生成的草酸酯产物经过冷凝分离后, 流入产物接收罐 T; 反应尾气中的草酸酯在吸收塔 G 经醇类吸收后同时进入产物接收罐 T, 然后送入第五步的草酰胺反应釜 α 合成草酰胺;

[0054] (3) 反应尾气 NO 的氧化酯化反应: 从吸收塔 G 出来的反应尾气经管道进入氧化酯化塔 H, 气体中的 NO 与从管道送入的氧气及醇类进行氧化酯化反应, 按气体中 NO: O₂ = 4.02 ~ 6 (克分子比) 送入氧气, 所用的氧气的浓度为 20 ~ 98V%; 按 NO: 醇 = 1: 1 ~

4(克分子比)送入含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇水溶液,所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇;反应温度为 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间。在氧化酯化塔H中,使NO与氧气及醇类进行接触反应,生成亚硝酸酯。经过氧化酯化反应后的气体进入冷凝分离塔I,冷凝分离塔I的温度控制在相应亚硝酸酯的沸点温度以上,使反应气体中的醇类和水份冷凝分离,冷凝分离回收的醇-水混合液进入醇类回收循环贮槽S,回收循环利用。冷凝分离了醇类和水份的反应尾气,大部份经由循环压缩机 δ 送回第二步合成塔B中,继续进行气相催化合成草酸酯反应,另少部份需要排放的反应尾气送入第六步的二次氧化酯化塔J,进行回收和消除氮氧化物气体污染环境处理,最后放空。

[0055] (4) 用氨氧化生产亚硝酸酯作为NO气源的补充:

[0056] 在第四步(4)反应尾气的NO气体与氧气和醇类进行氧化酯化反应过程中,由于副反应消耗的部份NO气体和后面第六步反应尾气排放损失的部份NO气体,采用氨空气氧化产生的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$)或硝酸工业尾气中回收的氮氧化物 N_xO_y ($X = 1, 2, Y = 1, 2, 3, 4$)来生产的亚硝酸酯进行补充;把上述的氮氧化物气体 N_xO_y 直接送入酯化反应塔Q,和从管道送入的含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇水溶液进行酯化反应,生成亚硝酸酯;所用的 N_xO_y 的浓度为 $0.1 \sim 30\text{V}\%$;所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇。酯化反应后的气体,经管道进入二次氧化酯化反应塔J,进入下一步的操作。

[0057] (5) 反应尾气回收氮氧化物和消除氮氧化物气体污染环境:

[0058] 把第四步(3)从冷凝分离塔I出来需要排放的部份反应尾气、和第四步(4)从酯化反应塔Q出来的气体,一起送入二次氧化酯化塔J混合,与从管道送入的适量氧气和醇类进行氧化酯化反应,其中按气体中 $\text{NO} : \text{O}_2 = 1.02 \sim 3.95$ (克分子比)送入氧气,所用工业氧气的浓度为 $\text{O}_2 \approx 20 \sim 98\text{V}\%$;按 $\text{NO} : \text{醇} = 1 : 1 \sim 4$ (克分子比)送入含醇量 $\geq 10\text{wt}\%$ 的醇水溶液,所用的醇类为甲醇或乙醇或丙醇或丁醇;从二次氧化酯化塔J出来的气体经冷凝分离气体中的醇类及水份后,进入尾气压缩机K升压,压缩压力 $P \approx 1.0 \sim 10\text{MPa}$ 。经过压缩后的气体进入醇类吸收塔L,用 $T = \text{常温} \sim -30^\circ\text{C}$ 的醇类吸收气体中的亚硝酸酯;所用的醇类是醇含量 $\geq 40\text{wt}\%$ 的甲醇或乙醇或丙醇或丁醇。吸收了亚硝酸酯的醇溶液经管道直接流入醇类吸收液循环贮槽O,回收循环使用。经醇类吸收亚硝酸酯后的尾气进入压缩冷凝分离塔M,压缩压力 $P \approx 1.0 \sim 10\text{MPa}$;冷凝分离塔温度 $T = -30 \sim 100^\circ\text{C}$,使气体中的亚硝酸酯和醇类充分冷凝液化,并与 CO 、 N_2 、 Ar 、 CH_4 等非凝气体分离。冷凝液化的亚硝酸酯醇溶液进入冷凝液贮罐N,回收循环使用。 CO 、 N_2 、 Ar 、 CH_4 等非凝气体从管道排出放空(送锅炉燃烧)。这样做,既可以有效回收气体中的亚硝酸酯和醇类循环使用,又能达到消除排放尾气氮氧化物污染环境的目标。

[0059] 第五步,合成草酰胺:

[0060] 将第二步产物接收罐T中的草酸酯醇溶液,用草酸酯液体进料泵直接送入合成草酰胺反应釜 α ,与第三步生产的合成氨直接反应生产草酰胺。草酸酯醇溶液中草酸酯的浓度为 $1 \sim 95\text{wt}\%$;氨的浓度为 $1.0 \sim 99\text{V}\%$;反应温度控制为 $1 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间;反应压力为 $P \approx 0.05 \sim 1.0\text{Mpa}$ 。反应生成的醇类经过冷却后进入醇类贮槽R,回收循环利用。合成的草酰胺产物进入草酰胺产物罐 β ,产物经过滤、烘干后,送入造粒机 γ 成型,得到纯度 $\geq 98\%$ 的草酰胺产品。

