

双面影印

修正 88.1.21
本 年 月 日
補充

408101

申請日期	87.9.17
案 號	87115520
類 別	207c 255/58

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

第 87115520 號

發明
新 型

專 利 說 明 書

修正本

修正日期: 89年1月

408101

一、發明 新 型 名 稱	中 文	廢物減低與產品回收之方法
	英 文	WASTE MINIMIZATION AND PRODUCT RECOVERY PROCESS
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 愛德華 J. 蘇凱爾 (2) 約瑟夫 C. 莎娜 (3) 艾里·克耳 (4) 桑傑依 P. 哥伯里
	國 籍	(1)(2)(3)(4)美 國
	住、居所	(1) 美國德州拉瓦卡港·西屋街 806 號 (2) 美國德州維多利亞·華特福特道 206 號 (3) 美國德州維多利亞·布雷克敦街 301 號 (4) 美國俄亥俄州索朗·溫查斯特道 7260 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·標準油公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州克利夫蘭·公共廣場 200 號
	代 表 人 姓 名	大衛 J. 安特爾

裝

訂

線

双面影印

修正 88.1.21
本 年 月 日
補充

408101

申請日期	87.9.17
案 號	87115520
類 別	207c 255/58

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

第 87115520 號

發明
新 型

專 利 說 明 書

修正本

修正日期: 89年1月

408101

一、發明 新 型 名 稱	中 文	廢物減低與產品回收之方法
	英 文	WASTE MINIMIZATION AND PRODUCT RECOVERY PROCESS
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 愛德華 J. 蘇凱爾 (2) 約瑟夫 C. 莎娜 (3) 艾里·克耳 (4) 桑傑依 P. 哥伯里
	國 籍	(1)(2)(3)(4)美 國
	住、居所	(1) 美國德州拉瓦卡港·西屋街 806 號 (2) 美國德州維多利亞·華特福特道 206 號 (3) 美國德州維多利亞·布雷克敦街 301 號 (4) 美國俄亥俄州索朗·溫查斯特道 7260 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·標準油公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州克利夫蘭·公共廣場 200 號
	代 表 人 姓 名	大衛 J. 安特爾

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
美 1997.11.25. 08/977,762

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係大致有關於一種用以製造丙烯腈或甲基丙烯腈的改良方法，特別是，本發明係有關於一種對於回收在製造丙烯腈或甲基丙烯腈時使用之氯化氫的改良。

回收以商業規模由氯氧化丙烯或異丁烯所產生之丙烯腈／甲基丙烯腈已可藉由以水驟冷反應器流出物並且接著使含有由該驟冷所得之丙烯腈或甲基丙烯腈的氣流通入一吸收器，在該吸收器中，水與該等氣體以逆流方式接觸以便移除大致所有的丙烯腈或甲基丙烯腈，含有該丙烯腈或甲基丙烯腈與氯化氫之氣流接著通過一連串的蒸餾塔及相連接的傾析器，以便將產物丙烯腈或甲基丙烯腈與含有大致全部之氯化氫的一蒸氣流分離並且純化。

在製造丙烯腈或甲基丙烯腈時所使用的典型回收與純化系統係揭露在美國專利第4,234,510與3,885,928號中，其係讓渡給本發明之受讓人並且在此加入做為參考。

本發明之目的是提供用以在製造丙烯腈或甲基丙烯腈時回收副產品氯化氫之一改良方法。

本發明之另一目的是提供用以製造丙烯腈或甲基丙烯腈的一改良方法，減少被導入焚化或其他回收製程之氯化氫的量。

本發明之又一目的是提供用以製造丙烯腈或甲基丙烯腈的一改良方法，包含將在氯氧化丙烯或異丁烯時所得到之反應器流出物送到其中該熱流出氣體藉由與一水霧接觸而冷卻的一驟冷塔、使該已冷卻之反應器流出物向上通過其中該粗丙烯腈或甲基丙烯腈被吸收於水中之一吸收塔、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

使所得之含有該氰化氫之蒸氣流通入一產物冷卻器並且接著進入一分離槽，其特徵在於：包含使該冷卻氰化氫產物與一水流接觸。

本發明之另一目的是提供如上所述之一改良方法，其中該水流係在該結合流被導入該分離槽中之前與該已冷卻氰化氫產物接觸。

本發明之另一目的是提供如上所述之一改良方法，其中該水流係與該已冷卻氰化氫產物在該分離槽內接觸。

本發明之又一目的是提供如上所述之一改良方法，其中該水流係在該結合流被導入該分離槽中之前並且係在該分離槽內與該已冷卻氰化氫產物接觸。

本發明之另一目的是提供如上所述之一改良方法，其中該反應器流出物係由氮氧化丙烯、氮與氧而產生丙烯腈所得到者。

本發明之另一目的是提供如上所述之一改良方法，其中該反應器流出物係由丙烯、氮與空氣在一流體化床中與一流體化床之觸媒接觸反應所得。

本發明之其他目的、優點與新特徵將部份地在說明書中說明並且接著，部份地，在檢視以下說明之後可讓熟習此項技藝者明瞭或可以藉由實施本發明而了解。本發明之目的與優點可以藉由在申請專利範圍中所特別指出之設備與組合而了解及得到。為了達到前述與其他目的，並且依據本發明之實施例及在此廣義說明之目的，本發明之方法包含將在氮氧化丙烯與異丁烯時所得之反應器流出物送到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

其中該熱流出氣體藉由與一水霧接觸而冷卻的一驟冷塔、使該被冷卻之反應器流出物由上方通入其中該粗丙烯腈或甲基丙烯腈在水中被吸收的一吸收塔、使含有丙烯腈或甲基丙烯腈，加上氯化氫及其他雜質的水溶液通入一第一蒸餾塔（回收塔），其中大部份的水與雜質被當做一液體底部產物移除，而氯化氫、水、一小部份雜質及丙烯腈或甲基丙烯腈則被當做一上方蒸氣流被移除。在過去的操作中，這上方蒸氣流使用一熱交換器再冷卻，並且導入一分離筒中以分離及冷凝回到該回收製程的液體，而剩餘的蒸氣流則被導入一火焰、焚化爐、或其他廢料處理過程中。

本發明藉由將一水流加入導入該分離槽中的已冷卻流，或者，藉由使用噴嘴將一水流加入該分離槽內以接觸該蒸氣流來改良過去的操作，或者，水流可同時加入該已冷卻流與該噴嘴，該水流可以水流之一部份用以冷卻在該驟冷塔中之反應器流出物，水流之另一部份用以吸收在該吸收塔中之丙烯腈或甲基丙烯腈（吸收水），或者可以是包括淡水或軟水的水溶液加工流。來自該等分離槽底部的液體流，包括回收的氯化氫，可以藉由加入用以冷卻在該驟冷塔中之反應器流出物之水流中而被送回到該驟冷塔，或者藉由加入用以吸收在該吸收塔中之丙烯腈或甲基丙烯腈之水流中而被送回到該吸收塔，或者在該回收製程中的任何一處。

在本發明之一較佳實施例中，該方法係以由氮氧化丙烯、氮與氧以產生丙烯腈所得之反應器流出物來實施。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(4)

在本發明之另一較佳實施例中，該反應器流出物係由丙烯、氨與空氣在一流體化床中與一流體化床之觸媒接觸反應所得，習知流體化床氨氧化觸媒可以用來實施本發明。例如，如在於此加入一併做為參考之美國專利第3,642,930與5,093,299號中揭露之流體化床觸媒也可以用以實施本發明。

本發明可以在回收氯化氫時可更有效地操作，該氯化氫產物冷卻器及氯化氫分離槽在上述溫度範圍內之操作與在現有丙烯腈或甲基丙烯腈回收與純化方法中所能回收者相較可以在該氯化氫分離槽之液體產物中回收更多的氯化氫。這較佳回收代表的是較少的氯化氫被送至焚化，並且其結果是減少廢氣燃燒之釋出物。實施本發明之另一優點是在上述溫度與壓力範圍內操作該氯化氫產物冷卻器與氯化氫分離槽可回收較多的產物氯化氫。

第1圖是當該方法應用於製造丙烯腈且增加氯化氫之回收時，該方法的示意圖。

本發明以下將配合第1圖詳細說明，係在一流體化床(圖未示)中與一流體化床氨氧化觸媒接觸來氨氧化丙烯或異丁烯、氨與含氧氣體時所得的該反應器流出物11經由輸送管線12被送到一驟冷塔10，其中該熱流出物氣體係藉由接觸水霧14而被冷卻。含有所需產物(丙烯腈或甲基丙烯腈、乙腈與氯化氫)之該已冷卻流出物氣體接著經由管線12通入一吸收塔20，其中該等產物被吸收在由頂部經由管線24進入吸收塔20的水中。該未吸收氣體由該吸收塔通

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

過位在該吸收塔20頂部的管路22，含有所需產物之水流接著經由管線23由吸收塔20之底部通入一第一蒸餾塔30（回收塔）之上部中以便再一次進行產物純化。該產物由回收塔30之頂部回收並且經由管線32被送到一第二蒸餾塔40（集流塔），而水與其他雜質則經由管線33由該回收塔30中去除。在該集流塔40中，該氯化氫經由被往上帶且由該塔中移除，在上方冷凝器80中冷卻，並且所得之物質經由管線41被送到迴流筒50，來自迴流筒50之液體迴流經由管線53回到該集流塔之上部。蒸氣相物質係經由管線52由該迴流筒50中移除並且在氯化氫產物冷凝器90中被冷卻，該氯化氫產物冷凝器90之已冷卻且部份冷凝的流出物經由管線93與61被送到該氯化氫分離槽。或者，一水流可以經由管線71被加入該氯化氫產物冷凝器之部份冷凝的流出物，並且該結合流經由管線61被送到該氯化氫分離槽。或者，該氯化氫分離槽可以嵌入一或多個噴嘴73以便經由管線72將一水流加入該氯化氫分離槽。大部份的氯化氫被所加入之水流冷凝或吸收，且經由管線63由該氯化氫分離槽中移除並且回到該回收製程中。該被冷凝或吸收之氯化氫及所加入之水物質流63可回到該回收製程中的其他位置包括該驟冷塔10冷卻水、吸收塔20吸收水24、回收塔30，未冷凝氯化氫，以及其他不可冷凝材料，係經由管線62由該氯化氫分離槽中移除，並且可以被直接送到一焚化爐中，或者藉由熟習此項技藝者所熟知之習知方式純化與回收。

當該方法係藉由將一水流72加入該等分離筒噴嘴來操

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(6)

作時，與直接加入一水流71相較，該水流係更有效地接觸。依在進入該分離槽之蒸氣流中所具有的不可凝結性、以及水流對該蒸氣流之比例、離開該分離槽之流的溫度，可以一大範圍的回收效率由該蒸氣流中回收氯化氫。

在一火焰分析試驗中，可以觀察到藉由使用回到該分離槽之水加入系統，將燃燒之氯化氫的量由200英磅/小時減少到100英磅/小時，而進入到該分離槽之蒸氣流具有33.0wt%氯化氫、58.3%氫、4.12%CO₂、4.12%CO並且在此例中具有600英磅/小時的質量流速。水霧係使用3gpm之吸收水流。

加水之極限係僅藉由欲由該分離槽中移除之溶液量之可行性及對另外之廢水處理之限制條件來控制。

該方法模擬試驗還顯示使該水流增加兩倍可以使通過該分離槽之氯化氫回收效率由50%增加到84.5%。如果使用的是具有55°F之被冷卻水，回收效率可以再增加到96%。

較佳地，該氯氧化反應係在一流體化床反應器中進行，但是其他種類的反應器，如輸送管線反應器也可以使用。對於製造丙烯腈而言，流體化床反應器在習知技術中是眾所週知的，例如，在此加入一併做為參考美國專利第3,3230,246號中所揭露的反應器設計也是適用的。

發生氯氧化反應之條件在習知技術中也是眾所週知的，如在此加入一併做為參考的美國專利5,093,299號，4,863,891號及4,503,001號中所揭露者。通常，該氯氧化製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

程係以在有氮與氧存在之情況下使丙烯或異丁烯在一高溫下接觸一流體化床觸媒以產生丙烯腈或甲基丙烯腈，雖然可使用任何來源的氧，但是為了經濟上的考量，以使用空氣為佳。在進料中氧對烯烴的典型莫耳比範圍是由0.5:1到4:1，以由1:1到3:1為較佳。在反應中氮對烯烴的莫耳比可在0.5:1與5:1之間變化。事實上並沒有氮-烯烴比例的上限，但是由於經濟的原因，通常不會超過5:1之比例。

該反應是在大約260°到600°C之溫度範圍內進行，但是較佳的範圍是310°到500°C，特別是以350°到480°C為佳。雖然不重要，但是接觸時間通常是在0.1到50秒之範圍內，而較佳的接觸時間是1到15秒。

除了美國專利第3,642,930號之觸媒之外，適於實施本發明之其他觸媒係揭露在美國專利第5,093,299號中，其在此加入一併做為參考。

該吸收塔、回收塔與集流塔所保持之條件範圍分別是1到7psig(80°F到110°F)、0.5到10psig(155°F到170°F)及-10到5>psig(52°F到92°F)。

本發明不僅在氯化氫之回收速度上得到一出乎意料的改良之外，並且可以在不增加在回收與純化部份中使用之塔之尺寸的情形下達到此改良，此外，隨之而來之製造速度上的增加不會產生任何產品品質上可覺察到的破壞。

如熟習此項技藝者所知，本發明之各種修改可以在不偏離該揭露之精神與範疇或偏離該等申請專利範圍之範疇的情形下依循前述揭露與說明進行或繼續進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

元件標號對照

10.....驟冷塔	80.....冷凝器
11.....反應器流出物	90.....冷凝器
12.....輸送管線	93.....管線
14.....水霧	
20.....吸收塔	
22.....管路	
23.....管線	
24.....管線	
30.....第一蒸餾塔	
32.....管線	
33.....管線	
40.....第二蒸餾塔	
41.....管線	
42.....管線	
50.....迴流筒	
52.....管線	
53.....管線	
61.....管線	
62.....管線	
63.....水流	
71.....管線	
72.....管線	
73.....噴嘴	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

廢物減低與產品回收之方法)

一種改善回收由丙烯或異丁烯之氮氧化反應之反應器流出物之氰化氫(HCN)的方法包含使該反應器流出物通過一驟冷塔、一吸收塔、一第一蒸餾塔、一第二蒸餾塔、一冷卻器及一分離槽，其特徵在於：還包含使含有氰化氫之蒸氣相與一水流接觸。

英文發明摘要(發明之名稱：

WASTE MINIMIZATION AND PRODUCT RECOVERY)
PROCESS

A process for the enhanced recovery of hydrogen cyanide (HCN) obtained from the reactor effluent of an ammoxidation reaction of propylene or isobutylene comprising passing the reactor effluent through a quench column, an absorber column, a first distillation column, a second distillation column, a cooler and a knock-out pot, wherein the improvement comprises contacting the vapor phase containing hydrogen cyanide with an aqueous stream.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

408101

第87115520號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期:89年1月

- 1.一種用以製造丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其包含將在
氮氧化丙烯或異丁烯時所得到之反應器流出物送到一驟
冷塔，其中該熱流出氣體藉由與一水霧接觸而冷卻的；
使該已冷卻之反應器流出物向上通過一吸收塔，其中該
粗丙烯腈或甲基丙烯腈被吸收於水中之；使所得之含有
該氮化氫之蒸氣流通入一產物冷卻器並且接著進入一分
離槽，其中該改良係包括在該結合流被導入該分離槽中
之前，使該冷卻氮化氫產物與一水流接觸、或於該分離
槽之內，使該冷卻氮化氫產物與一水流接觸、或其等之
結合。
- 2.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係在該結合
流被導入該分離槽中之前與該已冷卻氮化氫產物接觸。
- 3.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係與該已冷
卻氮化氫產物在該分離槽內接觸。
- 4.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係在該結合
流被導入該分離槽中之前並且係在該分離槽內與該已冷
卻氮化氫產物接觸。
- 5.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一吸收水。
- 6.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一淡水。
- 7.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一軟水。
- 8.如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應器流出物係
由氮氧化丙烯、氮與氧而產生丙烯腈所得到者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

408101

第87115520號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期:89年1月

- 1.一種用以製造丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其包含將在氮氧化丙烯或異丁烯時所得到之反應器流出物送到一驟冷塔，其中該熱流出氣體藉由與一水霧接觸而冷卻的；使該已冷卻之反應器流出物向上通過一吸收塔，其中該粗丙烯腈或甲基丙烯腈被吸收於水中之；使所得之含有該氮化氫之蒸氣流通入一產物冷卻器並且接著進入一分離槽，其中該改良係包括在該結合流被導入該分離槽之前，使該冷卻氮化氫產物與一水流接觸、或於該分離槽之內，使該冷卻氮化氫產物與一水流接觸、或其等之結合。
- 2.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係在該結合流被導入該分離槽之前與該已冷卻氮化氫產物接觸。
- 3.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係與該已冷卻氮化氫產物在該分離槽內接觸。
- 4.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流係在該結合流被導入該分離槽之前並且係在該分離槽內與該已冷卻氮化氫產物接觸。
- 5.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一吸收水。
- 6.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一淡水。
- 7.如申請專利範圍第1項之方法，其中該水流是一軟水。
- 8.如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應器流出物係由氮氧化丙烯、氮與氧而產生丙烯腈所得到者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

- 9.如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應器流出物係由丙烯、氨與空氣在一流體化床中與一流體化床之觸媒接觸反應所得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線