

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 65192 B1

(51) Int. Cl.

C 07 C 253/34 (2007.01)

C 07 C 255/08 (2007.01)

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 104923
(22) Заявено на 07.11.2000
(24) Начало на действие
на патента от: 18.05.1999

Приоритетни данни

(31) 09/082,403 (32) 20.05.1998 (33) US

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 5 на 31.05.2001
(45) Отпечатано на 29.06.2007
(46) Публикувано в бюлетин № 6
на 29.06.2007

56) Информационни източници:
US 4234510; US 3885928

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
INEOS USA L. L. C.,
19801 WILMINGTON, CORPORATION
TRUST CENTER, 1209 ORANGE STREET,
DELAWARE (US)

(72) Изобретател(и):
Kenneth P. Keckler
60564 Naperville, Illinois
Sanjay P. Godbole
44139 Solon, Ohio (US)

(74) Представител по индустриална собственост:
Тодор Николов Стоянов, 9000 Варна,
ул. "Радко Димитриев" 7, ет. 5, офис 3

(86) № и дата на РСТ заявка:
PCT/US1999/011030, 18.05.1999

(87) № и дата на РСТ публикация:
WO1999/059963, 25.11.1999

(54) МЕТОД ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ОРГАНИЧЕН МАТЕРИАЛ, СЪДЪРЖАЩ ЦИАНОВО-ДОРОД

(57) Изобретението се отнася до метод за повишено възстановяване на отпадъчни органични продукти, по-специално циановодород (HCN) и акрилонитрил, от пламъчния материал на процеса, получен от отпадъчния поток от реактора при реакцията на амоксидиране на пропилен или изобутилен.

9 претенции

BG 65192 B1

(54) МЕТОД ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ОРГАНИЧЕН МАТЕРИАЛ, СЪДЪРЖАЩ ЦИАНОВОДОРОД

Област на техниката

Настоящото изобретение се отнася до подобрен метод за производство на акрилонитрил или метакрилонитрил. По-специално, настоящото изобретение се отнася до метод за подобро възстановяване на органичен материал, съдържащ циановодород, използван по време на производството на акрилонитрил или метакрилонитрил.

Предшествващо състояние на техниката

Възстановяването на вторичния продукт циановодород (HCN), получаван при производството на акрилонитрил/метакрилонитрил, посредством окисляване на амونيا в пропилен или изобутилен, в търговски мащаби е било извършвано чрез охлаждане с вода на потока от реактора, последвано от прекарване на газовия поток (съдържащ акрилонитрил или метакрилонитрил, както и вторичен продукт HCN), получен в резултат от охлаждането през абсорбер, в който водата и газовете влизат в контакт посредством противоток, за да се отдели почти цялото количество HCN и акрилонитрил или метакрилонитрил. След което течностният поток, съдържащ HCN и акрилонитрила или метакрилонитрила, се прекарва през серия от дестилационни колони и свързаните с тях утайници за отделяне и почистване на продуктите акрилонитрил или метакрилонитрил от парния поток, в който е включено почти цялото съдържание от HCN.

Типични системи за възстановяване и почистване, които са използвани по време на производството на акрилонитрил или метакрилонитрил са описани в US 4,234,510 и US 3,885,928.

Техническа същност на изобретението

Първоначалният обект на изобретението е да се осигури подобрен метод за възстановяване на вторичен продукт HCN при производството на акрилонитрил или метакрилонитрил.

Като един друг обект на настоящото изобретение е осигуряване на подобрен метод за производството на акрилонитрил или метакрило-

нитрил, при който се намалява количеството от акрилонитрил или HCN, което се насочва за изгаряне или към други възстановителни процеси.

Също така, следващ обект на настоящото изобретение е да се осигури подобрен метод за възстановяване на циановодород (HCN), получен в потока от реактора при окислителна реакция на амоняк с пропилен или изобутилен за производството на акрилонитрил или метакрилонитрил, като поне част от циановодорода (HCN) от процеса в пламъчния колектор се насочва към процес за възстановяване на органичен материал.

Един допълнителен обект на настоящото изобретение е употребата на водна фаза за почистване с противоток, органична фаза за почистване с противоток, водна фаза за почистване по потока, циановодород (HCN) за почистване по потока, дестилация, екстракция, извличане, адсорбция, абсорбция, избирателна кондензация и избирателна реакция, за да се въздейства на възстановяването на циановодорода (HCN), получен в потока от реактора при окислителна реакция на амоняк от пропилен или изобутилен за производството на акрилонитрил или метакрилонитрил.

Друг обект на настоящото изобретение е да се осигури един метод за производство на акрилонитрил или метакрилонитрил, включващ пренос на една част от съдържанието в пламъчния колектор от метода, получено по време на окисляване на амоняк от пропилен или изобутилен, към контактен апарат, в който съдържанието от пламъчния колектор влиза в контакт с един воден разтвор и поне една част от циановодорода (HCN) от съдържанието в пламъчния колектор се абсорбира във водния поток.

Един допълнителен обект на настоящото изобретение е употребата на един или повече противопоточни скрубери, скрубери по потока, дестилационни колони, екстракционни колони, кули за извличане, адсорбционни кули, абсорбционни кули или кули за избирателна кондензация, за да се постигне един подобрен процес за производството на акрилонитрил или метакрилонитрил.

Допълнителните обекти, предимства и иновационни особености на изобретението ще бъдат изложени по-долу частично в описанието, което следва и частично се изясняват за специалистите в областта при проучване на следващото изложение или могат да се изучат от при-

ложението на изобретението. Обектите и предимствата на изобретението могат да се осъществят и получат посредством апаратурите и съединенията, специално посочени в приложениите претенции. За да се постигнат горепосочените и други обекти и в съответствие със задачата на настоящото изобретение, като присъщ и широко описан в изложението, методът съгласно изобретението включва пренос на потока от реактора, получен по време на окисляване на амоняк от пропилен или изобутилен в една охладителна колона, където горещите газове от потока се охлаждат в контакт със струя от воден разтвор, по-нататък охладеният поток от реактора преминава към абсорбционна колона, където HCN и суровият акрилонитрил или метакрилонитрил се абсорбират във вода, след което водният разтвор, съдържащ HCN и акрилонитрил или метакрилонитрил и други примеси, преминава в първата дестилационна колона (колона за възстановяване), където значителна част от водата и примесите се отвеждат като течен, утаен на дъното продукт, докато HCN, вода и малка част от примеси и акрилонитрил или метакрилонитрил се отделят като газов поток в горната част. По време на процеса, различни газови потоци от елементите на процеса се вентилират към пламъчния колектор, който насочва тези материали към един високотемпературен термичен окислител, или пламък, за безопасно и ефективно отделяне.

Настоящото изобретение усъвършенства последната операция с добавяне на нов елемент за възстановяване на HCN в пламъчния колектор на процеса.

В едно предпочитано изпълнение на изобретението възстановителният процес се извършва посредством насочване на съдържанието на пламъчния колектор към двуфазен смесителен апарат с противопоток, където газовото съдържание от процеса в пламъчния колектор се насочва към съд за обработка, а воден поток, текущ надолу, контактува с газовите материали от пламъчния колектор, за да се извлече HCN.

Настоящото изобретение позволява по-ефективното възстановяване на HCN. Под усъвършенствано възстановяване се разбира това, че по-малко HCN се насочва за изгаряне, като в резултат се намаляват емисиите от изгаряне на отпадъчните газове.

Примери за изпълнение на изобретението

Съгласно настоящото изобретение методът на възстановяване и почистване на акрилонитрил или метакрилонитрил се осъществява, като потокът от реактора, получен от окисляването на амоняк от пропилен или изобутилен, газ, съдържащ амоняк и кислород в течното легло на реактора, при контакт с катализатор за окисляване на амоняк в течното легло се пренася по преносна линия към охладителна колона, където горещите газове от потока се охлаждат в контакт с водна струя. След това охладеният газ от потока, съдържащ желания продукт (акрилонитрил или метакрилонитрил, ацетонитрил и HCN) се отвежда през преносна линия в дъното на една абсорбционна колона, където продуктите се абсорбират във вода, която навлиза в абсорбционната колона от горната страна. Неабсорбираните газове преминават през абсорбера през една тръба, разположена в горната част и могат да се насочат към пламъчния колектор или към други възстановителни процеси. Водният поток, съдържащ желания продукт, след това се насочва по една линия в дъното на абсорбера към горната част на първата дестилационна колона (възстановителна колона) за по-нататъшно почистване на продукта. Продуктът се възстановява като течност от горната част на възстановителната колона и се изпраща към втора дестилационна колона (напорна колона) през една захранваща линия, докато водата и други примеси се отвеждат от дъното на възстановителната колона. Некондензируемите газове, които се намират в горната част на възстановителната колона, могат също да се насочат към пламъчния колектор на процеса. В напорната колона, HCN се извлича най-отгоре и се отвежда от колоната, охлажда се в кондензатор, разположен отгоре и полученият материал се насочва към барабан за кондензат. Течният кондензат от барабана се връща в горната част на напорната кула. Материалът от газообразната фаза също се отделя от барабана и се охлажда в един кондензатор за HCN. Охладеният и частично кондензиран поток от кондензатора за HCN се насочва към резервоар за отделяне на HCN. Течната фаза HCN се отделя от резервоара за HCN и се връща в процеса за възстановяване. Некондензираният HCN заедно с други некондензирани продукти се отвеж-

дат от резервоара и могат да се изпратят през пламъчния колектор директно за изгаряне или да се очистят и възстановят по конвенционалните известни методи. Има и други потоци от процеса, които също се изпращат към пламъчния колектор за безопасно отделяне.

Един значителен работен проблем, който възниква по време на възстановяване и очистяване на циановодород (HCN) в метода на производство на акрилонитрил и метакрилонитрил, е образуването на полимерен HCN, първоначално в охладителната и напорна колони. По-специално, полимерен HCN се образува във ваните и вътрешността на напорната колона, над мястото за захранване на колоната. Твърдият полимерен HCN обвива ваните за дестилация, преливниците, източните тръби и други подобни елементи, като нарушава хидравличния баланс на съдържанието течност/газове в напорната колона.

Образуването на полимерен HCN е добре известно, но недостатъчно разбрано или оценено количествено. Когато елемент от апаратурата за метода, по-специално напорните колони се проверяват и почистват по време на рутинното обслужване, полимерният HCN се отделя от апаратурата за метода заедно с натрупаните продукти от корозия и нечистотите. Досега количеството на полимерния HCN не е измервано точно, като повече се е оценявало влиянието на неговото количество върху функционалността на апаратурата за метода.

Освен това, едни изключително точни измервания на количеството HCN в пламъчния материал от метода са много трудни. Тъй като големи количества от некондензируеми газове, като азот и леки въглеродороди се вентилират в пламъчния реактор на инсталацията, при изчисляването на HCN, грешката при взимане на проба ежеминутно нараства. Такава грешка при вземане на проба може да се появи и в резултат от малък дисбаланс в методите за изокINETично пробиране, малки грешки при калибриране при технологиите за определяне на състава и грешки в пробите. Едно много по-важно несъответствие може да се появи поради динамичното естество на процеса на производство и възстановяване.

Звената, с които взаимодейства непосредственият материал от пламъчния колектор в една гама от условия, както и всяко смущение в едно от звената на инсталацията, влияят върху

работата на всички звена от нея, които получават топлина или материал от звеното със смущение. Поради това, всяко вземане на проба трябва да се основава на точно разбиране на работата на инсталацията, както и на възприемане кои параметри най-добре описват едно типично работно поведение.

В резултат от несвършено разбиране на химията на метода и състава на материала в пламъчния колектор, операторите на инсталации за производство на акрилонитрил и метакрилонитрил допринасят за голямата част от загубите на HCN при образуването на полимерен HCN, когато извършват баланс на материалите в инсталациите, които обслужват. Общо убеждение, основащо се на събирани много години данни в промишленото производство е, че по-малко от 1% от вторичния продукт HCN, произвеждан от такива съоръжения, се насочва към пламъчния колектор. Въпреки че загубата на този продукт е била една икономическа загуба, разредената концентрация на HCN в материала на пламъчния колектор не е оправдала изключителните мерки, необходими за възстановяване на материала. Ценният вторичен продукт е бил изгарян в пламъка на инсталацията от съображения за безопасност, защото се е считало, че разходите за възстановяването му ще са много високи.

Като едно усилие за по-нататъшно намаляване на екологичния удар в резултат от изгаряне на HCN в пламъка от процеса, е инсталиран допълнителен противоточен скруббер за обработка на съдържанието от пламъчния колектор. Това съдържание влиза в контакт с воден поток, протичащ в обратна посока. Некондензируемите части от циановодород (HCN) в пламъчния колектор, отделени от водния поток, се насочват към пламъчния колектор за изгаряне, както по-рано. Водният поток се връща към възстановителния и очистиращ процес и се смесва с големия воден поток, който се използва за абсорбиране на желаните продукти, които влизат в реактора и впоследствие се дестилират до желаното ниво на чистота.

При оценка на състава на водния поток, върнат в процеса за възстановяване от скрубера на пламъчния колектор, се е открило, че почти 10% от теоретичния добив на вторичен продукт HCN се е възстановил, или от величина с поря-

дък по-голям от количеството от HCN, което се счита, че съществува в материала в пламъчния колектор на инсталацията. Високото ниво на HCN в материала на пламъчния колектор е неочаквано за операторите на такива мощности. Докато материалът не беше действително възстановен, хора с опит в производството и почистването на акрилонитрил или метакрилонитрил, не са имали представа за високите нива на ценните HCN вторични продукти, които са били насочвани към пламъчния колектор на инсталацията в продължение на години, нито за икономическия ефект, който може да се реализира от възстановяването на HCN в такива количества.

В сравнение с измерването на HCN в газовата фаза на материала в пламъчния колектор, възстановяването посредством изчистване с воден противоток увеличава многократно очакваното количество от възстановен HCN. Трудността за точно измерване на газовата фаза HCN, придружена от убеждението, че едно значително по-голямо количество HCN е полимеризирало в апаратурата за метода, както и трудността за количествено определяне на действително полимеризирания HCN, възстановен по време на обслужването, е довело специалистите до заключението, че са налице само малки количества от HCN, които могат да се възстановят от материала в пламъка от процеса. Само действителното приложение на възстановителния метод осигурява сведения за реалното количество HCN, което преди е било изгаряно в пламъка от процеса.

Въпреки че за възстановяване на HCN от материала в пламъчния колектор на метода е използван един противоток воден смесителен апарат, други методи, добре известни в практиката могат да се използват за постигане на подобни резултати. Такива методи включват, но не се ограничават до скрубери за течна и органична фаза с противоток и по потока, дестилация, екстракция, извличане, адсорбция, абсорбция, избирателна кондензация, избирателна реакция и подобните им. Съществува допълнително ограничение върху пада на ниско налягане за работата на системата на пламъчния колектор, което не води до по-високо обратно налягане. Допълнителни съображения са свързани със запазване интегритета на пламъчната система като отдушник при аварийни ситуации и като контрол-

на система, когато е монтирана една система за изчистване или улавяне на допълнителни материали от нормалните вентилационни потоци.

За предпочитане е реакцията за окисляване на амонак да се проведе в един реактор с течено легло, въпреки че са съобразени и други видове реактори, като такива с транспортна линия. Реакторите с течено легло за производство на акрилонитрил са добре известни в предходната практика. Например, конструкцията на реактора, известна от US 3,230,246.

В практиката също са добре известни условията за поява на реакция за окисляване на амонак, (US 5,093,299; US 4,863,891 и US 4,503,001), включени тук за справка. Типично, методът на окисляване на амонак се извършва посредством контакт на пропилен или изопропилен при наличие на амонак и кислород с катализатор в течено легло при повишена температура, за да се получи акрилонитрил или метакрилонитрил. Може да се използва какъвто и да е източник на кислород. От икономически съображения, за предпочитане е да се използва въздух. Типичното моларно съотношение на кислорода към олефина в хранването трябва да е в диапазона от 0,5 : 1 до 4 : 1, за предпочитане от 1 : 1 до 3 : 1. Моларното отношение на амонак към олефин в хранването при реакцията може да се променя от 0,5 : 1 до 5 : 1. Действително няма горна граница за съотношението амонак : олефин, но в общия случай няма причина да се превишава съотношението от 5 : 1 по икономически съображения.

Реакцията се провежда при температура в интервал от около 260 до 600°C, за предпочитане от 310 до 500°C, като специално се предпочита от 350 до 480°C. Времето за контакт, въпреки че не е критично важно, в общия случай е в диапазон от 0.1 до 50 s, като за предпочитане е контакт от 1 до 15 s.

В допълнение към катализатора, описан в US 3,642,930, други катализатори, подходящи за практическо приложение на настоящото изобретение, са посочени в US 5,093,299, който е посочен тук за справка.

Както е очевидно за специалистите в областта, могат да се правят или да следват различни модификации на настоящото изобретение, които не ограничават неговия обхват.

Патентни претенции

1. Метод за възстановяване на органичен материал, съдържащ циановодород, получен в течен реактор при процес на провеждане на реакция за насищане с амониак на пропилен или изобутилен за производство на акрилонитрил или метакрилонитрил, при което методът включва етап за отвеждане на газообразния поток, съдържащ циановодород, към пламъчен колектор, характеризиращ се с това, че методът включва насочване в пламъчния колектор поне на част от материала, представляващ циановодород, към един процес на органично възстановяване.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в споменатия метод за възстановяване на циановодород е включен процес, избран от група, състояща се от противопоточно очистване с водна фаза, противопоточно очистване с циановодород, поточно очистване с водна фаза, поточно очистване с циановодород, дестилация, екстракция, извличане, адсорбция, избирателна кондензация и избирателна реакция.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че споменатият метод за възстановяване на циановодород включва противопоточно очистване с водна фаза.

4. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че споменатият метод за възстановяване на циановодород включва поточно очистване с водна фаза.

5. Метод за производство на акрилонитрил или метакрилонитрил, включващ транспортиране съдържанието на пламъчния колектор, получено по време на насищане с амониак на пропилен или изобутилен, при което методът включва етап за отвеждане към пламъчния колектор на газообразен поток, включващ циановодород, характеризиращ се с това, че съдържанието на пламъчния колектор се транспортира към контактен апарат, където съдържанието от пламъчния колектор на процеса влиза в контакт с водна струя и където поне една част от органичния материал циановодород, намиращи се в съдържанието на пламъчния колектор, се абсорбират във водна струя.

6. Метод съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че споменатият контактен апарат е избран от групата, състояща се от противопоточен скруббер, дестилационна колона, екстракционна колона, отделителна колона, адсорбционна кула, абсорбционна кула, и кула за избирателна кондензация.

7. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че споменатият контактен апарат е противопоточен скруббер.

8. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че споменатият контактен апарат е поточен скруббер.

9. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че споменатият контактен апарат е една дестилационна колона.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1797 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б. Шикаланова

Редактор: Е. Синкова

Пор. № 63661

Тираж: 40 ВК