(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201432108 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102140095 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 05 日
(51)Int. Cl.： *D01F9/22 (2006.01)* *C01C3/10 (2006.01)*
(30)優先權：2012/11/08 德國 102012220341.9
(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)
德國
(72)發明人：伯格 馬特理亞斯 BERGHAHN, MATTHIAS (DE)；貝里 大衛 BAILEY, DAVID (DE)；舒特 魯迪格 SCHUETTE, RUEDIGER (DE)；夏可 沙那達 SCHAACK, SENADA (BA)；葛羅克勒 柏德 GLOECKLER, BERND (DE)；穆勒 湯瑪士 MUELLER, THOMAS (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

氫氰酸回收獲得改進之碳纖維產製

CARBON FIBRE PRODUCTION WITH IMPROVED HYDROCYANIC ACID RECOVERY

(57)摘要

本發明係關於在惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈(PAN)碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸(HCN)藉由轉化成氰化物(RCN)而阻截。本發明的目標係要發展該方法達回收的氰化物可更容易操作、運輸及貯存的程度。已達到此目的，因為使用鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物(ROH)將該氫氰酸轉化成相對應的氰化物(RCN)，且因為該轉化係在以氣體介質流體化和包含釋放的氣體氫氰酸、水性鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、水及氰化物的晶種之流體化床中進行，該氰化物在流體化床中以顆粒固體產生。

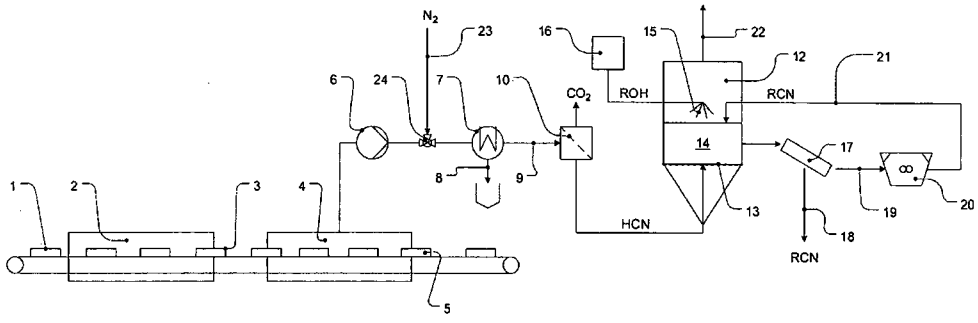


圖 1

1：聚丙烯腈纖維
2：第一爐
3：經氧化的 PAN 纖維
4：第二爐
5：碳纖維
6：真空泵浦
7：冷凝器
8：冷凝液
9：經冷卻的爐內蒙氣
10：薄膜
12：流體化床反應器
13：氣體分佈板
14：流體化床

15：注射系統
16：貯存槽
17：篩網
18：產物
19：過大尺寸
20：研磨機
21：晶種返回
22：排氣
23：冷卻器氣流
24：氣體混合器

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201432108 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102140095 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 05 日
(51)Int. Cl.： *D01F9/22 (2006.01)* *C01C3/10 (2006.01)*
(30)優先權：2012/11/08 德國 102012220341.9
(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)
德國
(72)發明人：伯格 馬特理亞斯 BERGHAHN, MATTHIAS (DE)；貝里 大衛 BAILEY, DAVID (DE)；舒特 魯迪格 SCHUETTE, RUEDIGER (DE)；夏可 沙那達 SCHAACK, SENADA (BA)；葛羅克勒 柏德 GLOECKLER, BERND (DE)；穆勒 湯瑪士 MUELLER, THOMAS (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

氫氰酸回收獲得改進之碳纖維產製

CARBON FIBRE PRODUCTION WITH IMPROVED HYDROCYANIC ACID RECOVERY

(57)摘要

本發明係關於在惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈(PAN)碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸(HCN)藉由轉化成氰化物(RCN)而阻截。本發明的目標係要發展該方法達回收的氰化物可更容易操作、運輸及貯存的程度。已達到此目的，因為使用鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物(ROH)將該氫氰酸轉化成相對應的氰化物(RCN)，且因為該轉化係在以氣體介質流體化和包含釋放的氣體氫氰酸、水性鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、水及氰化物的晶種之流體化床中進行，該氰化物在流體化床中以顆粒固體產生。

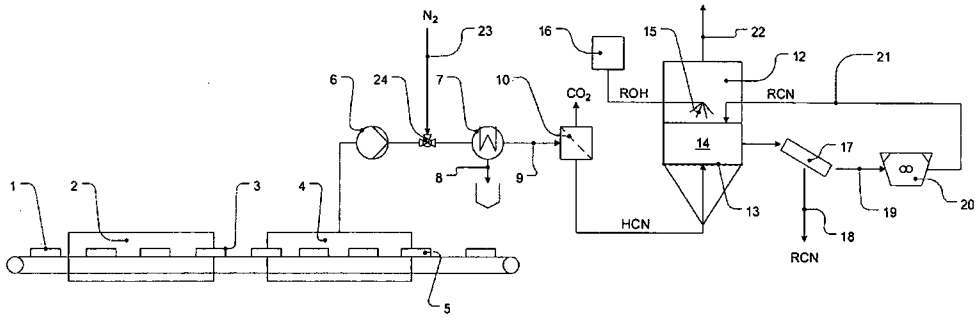


圖 1

1：聚丙烯腈纖維
2：第一爐
3：經氧化的 PAN 纖維
4：第二爐
5：碳纖維
6：真空泵浦
7：冷凝器
8：冷凝液
9：經冷卻的爐內蒙氣
10：薄膜
12：流體化床反應器
13：氣體分佈板
14：流體化床

201432108

發明摘要

※申請案號：102140095

※申請日：102年11月05日　　※IPC分類：D01F9/22 (2006.01)
C01C3/15 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氫氰酸回收獲得改進之碳纖維產製

Carbon fibre production with improved hydrocyanic acid recovery

【中文】

本發明係關於在惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈（PAN）碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸（HCN）藉由轉化成氰化物（RCN）而阻截。本發明的目標係要發展該方法達回收的氰化物可更容易操作、運輸及貯存的程度。已達到此目的，因爲使用鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物（ROH）將該氫氰酸轉化成相對應的氰化物（RCN），且因爲該轉化係在以氣體介質流體化和包含釋放的氣體氫氰酸、水性鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、水及氰化物的晶種之流體化床中進行，該氰化物在流體化床中以顆粒固體產生。

【英文】

The invention relates to a process for carbonizing and/or graphitizing oxidized polyacrylonitrile (PAN) in an inert atmosphere in which the evolved hydrocyanic acid (HCN) is intercepted by conversion to a cyanide (RCN). The object of the invention is to develop such a process to the extent that the cyanide recovered is simpler to handle, transport and store. This object is achieved in that the hydrocyanic acid is converted to the corresponding cyanide (RCN) using an alkali metal hydroxide or an alkaline earth metal hydroxide (ROH), and in that the conversion proceeds in a fluidized bed that is fluidized by a gaseous medium and comprises evolved gaseous hydrocyanic acid, aqueous alkali metal hydroxide, alkaline earth metal hydroxide, water and cyanide seeds, in which fluidized bed the cyanide occurs as a granular solid body.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：聚丙烯腈纖維

2：第一爐

3：經氧化的 PAN 纖維

4：第二爐

5：碳纖維

6：真空泵浦

7：冷凝器

8：冷凝液

9：經冷卻的爐內蒙氣

10：薄膜

12：流體化床反應器

13：氣體分佈板

14：流體化床

15：注射系統

16：貯存槽

17：篩網

18：產物

19：過大尺寸

20：研磨機

21：晶種返回

22：排氣

23：冷卻器氣流

24：氣體混合器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

氫氰酸回收獲得改進之碳纖維產製

Carbon fibre production with improved hydrocyanic acid recovery

【技術領域】

本發明係關於在惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈（PAN）碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸（HCN）藉由轉化成氰化物（RCN）而阻截。此類型的方法已知來自 US 3914393。

【先前技術】

碳纖維以其低重量及擁有高機械負荷能力而令人印象深刻。基於此原因，其用作爲以增強纖維複合物組份的纖維，如使用於航空學及航太中、運動設備中、特別的機械結構中、及最近也逐漸增加之汽車工業中。

用於製造碳纖維之工業上廣泛、技術上成熟的方法爲以至少二階段的熱轉化方法將聚丙烯腈（PAN）所製造的纖維碳化。

在第一階段中，所謂穩定化、氧化或熱固化，聚丙烯腈在存有氧之下於自 200℃至 400℃的溫度範圍內氧化。在該方法中，形成所謂經氧化的（或也爲黑的）PAN 纖維，其已經爲單獨可銷售的產物。經氧化的 PAN 纖維作

爲例如用於加襯泵浦，用於製造低可燃性織物且通常作爲石棉的替代品。經氧化的 PAN 纖維之碳含量通常約 62 重量%。該經氧化的 PAN 纖維之實例爲可得自 Muir of Ord, GB 的 SGL 碳纖維有限公司之 PANOX®纖維。

爲製造真的碳纖維，需要進一步的加熱熱處理步驟，以增加纖維中的碳比例。例如，經氧化的 PAN 纖維在碳化步驟中暴露至溫度介於 1000℃至 2000℃之間的範圍內，並在惰性氛圍中（通常在氮氣下）。在此碳化步驟中，纖維進一步裂解且在碳化結束時達到 92 至 95 重量%的碳含量。以此方式製造的碳纖維已經可用作爲大多數的纖維複合物應用中的纖維材料。

若製造特別高需求之機械強度的纖維時，可將該碳纖維於第三熱處理步驟中石墨化。石墨化在自 2500℃至 3000℃的溫度範圍內也同樣在惰性氛圍下進行，並產生碳比例高於 99 重量%的纖維，此即所謂的石墨纖維。可注意的是該石墨纖維並非以嚴格的科學觀念的石墨所製造的纖維。其意爲已經歷溫度高於 2500℃之聚丙烯腈系纖維，且所以實際上完全爲純的碳。

若聚丙烯腈在無氧的氛圍中加熱至溫度高於 700℃，逸出之含有氫氰酸的氣體混合物具有大致如下的組成物：

氣體	以莫耳%計的比例
HCN	30
NH_3	14
H_2O	12
N_2	15
CO_2	10
CO	5
H_2O	10
CH_4	4

表 1：聚丙烯腈的碳化中之裂解氣體的一般組成物

裂解氣體的精確組成物視碳化或石墨化階段中的溫度及滯留時間而定。然而，氫氰酸（HCN）實際上總是在碳化及石墨化的熱處理階段中形成，同時在熱固化期間因爲較低的溫度且存有氧，幾乎不會產生氫氰酸。

因爲氫氰酸有極高的毒性且必須不能通入環境，在先前技藝中，含有氫氰酸的蒙氣係自熱處理爐及焚燒物取出。例如，DE 3435120C2 及 US2011/0104041A1 皆說明用於將經氧化的聚丙烯腈纖維碳化及/或石墨化之熱處理爐，其中含有氫氰酸的蒙氣係自爐及焚燒物取出。焚化以簡單的方式使氫氰酸無害。焚化中所產生的熱可使用以加熱該爐或用以預熱該爐的進料。以此方式，高毒性的氫氰酸以簡單的方式處置且甚至進一步的熱利用。

然而，氫氰酸爲有用的合成建築物磚，其使用於例如製造胺基酸或塑膠品前驅物。氫氰酸的用途之進一步的重要可能性爲黃金萃取。

關於在製造碳纖維中所產生氫氰酸的材料利用，已經有第一種方法：

例如，US 3914393 說明在惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸係與硫酸銅（$CuSO_4$）轉化成氰化銅（CuCN 或 $Cu(CN)_2$）。該氰化銅於水性溶液中析出並相應地濾出。此濕式化學方法的缺點爲氰化銅僅能實質上有限制地利用，即電鍍。而且，析出的氰化銅形成塊狀物，使其難以操作。

正處於申請中仍未公開之德國專利申請案 DE 102011075595 說明製造碳纖維的方法，其中 PAN 的裂解中所釋放的氫氰酸係以鹼性介質轉化，如例如氫氧化鈉溶液（NaOH）或（KOH），而獲得氰化物鹽。此相同的濕式化學方法的優點爲獲得的氰化鈉（NaCN）或氰化鉀（KCN）涵蓋更大技術領域的用途，且所以可更經濟地利用該氫氰酸。原則上此方法的缺點爲該氰化物的形式，因爲以濕式化學製造，在包裝及運送方面難以操作。

DE 19704180C1 揭示製造鹼金屬氰化物及鹼土金屬氰化物顆粒的方法，其中在流體化床反應器中以水性鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物將氫氰酸轉化。在該反應中，相對應的氰化物以顆粒的固體產生，可非常容易運送及貯存。

【發明內容】

按照該先前技藝，本發明目標係發展開始時所述類型

的方法，其方式爲獲得的氰化物可首先更彈性地使用，且其次可更容易地操作、運送及貯存。

已達到此目的，因爲使用鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物（ROH）將該氫氰酸轉化成相對應的氰化物（RCN），且因爲該轉化係在以氣體介質流體化和包含釋放的氣體氫氰酸、水性鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、水及氰化物的晶種之流體化床中進行，該氰化物在流體化床中以顆粒固體產生。

本發明係基於不以氫氧化物濕式化學進行氫氰酸的轉化但以流體化床反應器中的乾狀態之觀念，以該方式該相對應的氰化物以顆粒狀固體（顆粒）產生。結果，在該流體化床中的粒狀氰化物可大幅比自濕式化學方法中的液體所產生之相對應的氰化物更容易操作、運送及貯存。

本發明與先前技藝相比之進一步優點爲回收的鹼金屬氰化物或鹼土金屬氰化物可彈性地使用，且所以該氫氰酸可更經濟地使用。

根據本發明的方法原則上可使用於任何形式之經氧化的聚丙烯腈。然而，較佳的是，其使用於以此材料所製的纖維。該碳化及/或石墨化再於含有至少將氣體氫氰酸取出的氣體爐內蒙氣之爐中進行，且然後其任意地在冷卻及/或純化後，注入至流體化床反應器中用於轉化。所以，根據在不同位址的設備進行碳化及/或石墨化而非將氫氰酸轉化成氰化物，該轉化在流體化床反應器中進行。以此方式預防纖維的單向方位在轉化期間旋轉。若使用所述的

方法以經氧化的 PAN 製造石墨物件時，其中該物件的方位極無重要性，如粉末，例如碳化及/或石墨化和逸出的氫氰酸轉化成氰化物可在該相同設備中進行。然而，在纖維製造的情況下，基於該原因並未對此探索。

在本發明的較佳具體實例中，使用氫氧化鈉（NaOH）溶液作爲鹼金屬氫氧化物。因此，使用氫氧化鈉（NaOH）溶液將氫氰酸（HCN）轉化成氰化鈉（NaCN）。使用氫氧化鈉溶液作爲氫氧化物具有優點爲此介質比較不昂貴。該氫氧化鈉溶液係以水溶液形式注入至該流體化床。

以此相同方式，使用氫氰酸可將作爲鹼金屬氫氧化物的氫氧化鉀（KOH）溶液轉化成氰化鉀（KCN）。在此該氫氧化鉀溶液也以水溶液注入至該流體化床。

根據本發明方法中的碳化及/或石墨化在高於 400℃的溫度下進行。特別是在自 1000℃至 2000℃的溫度範圍內，會進行經氧化的 PAN 纖維的碳化，在介於 2500℃至 3000℃之間的溫度範圍內，會進行石墨化。碳化及石墨化在惰性氛圍中產生，亦即排除氧氣。通常，使用氮氣作爲惰性氛圍。或者，也可使用鈍氣如氬。

相較之下，以氫氧化物轉化氫氰酸係在明顯更低的溫度下進行，較佳的是該流體化床在 100℃至 250℃的溫度下操作。

所以明顯更熱的氣體爐內蒙氣在其注入至該流體化床反應器用於轉化之前必須先經冷卻。該冷卻可在具有或未

有與熱載體介質接觸的物質之熱交換器中進行。較佳的是，使用備有阻截爐內蒙氣冷卻中產生的冷凝液之冷凝式熱交換器。或是，該冷凝也可藉由水霧將爐內蒙氣驟冷而進行。

在本發明特別佳的發展中，經冷卻的爐內蒙氣在進入至該流體化床之前，其二氧化碳（CO_2）已消耗，即所謂純化。如表 1 中可見，爐內蒙氣含有明顯比例的 CO_2，在存有鹼性溶液下，形成碳酸鈉（Na_2CO_3/蘇打）或碳酸鉀（K_2CO_3/鉀鹼）。此在該流體化床中發生的競爭反應導致所產生的顆粒受鉀鹼或蘇打所污染。然而，特別是對於要溶解貴金屬而言，要求高純度氰化物顆粒，且所以外來物質的相對應部份非爲所欲。所以，在進入至流體化床之前自爐內蒙氣分離出 CO_2，增進該回收顆粒的純度。

較佳的是，該爐內蒙氣經冷卻至溫度介於 200℃至 300℃之間。在此情況中將熱交換器內所產生的冷凝液阻截並自該方法中排出。所以爐內蒙氣的可冷凝部份應該自方法排出，因爲其代表會快速阻塞設備之低揮發性焦油。所以冷卻後該冷凝液的排出導致下游單元的更佳服務壽命，如分離器具及流體化床反應器。

根據本發明的較佳具體實例，該經冷卻而不含冷凝液的爐內蒙氣係藉由薄膜以消除 CO_2。爲了此目的，使用相對應適用於氣體滲透的薄膜。

在本發明進一步的較佳具體實例中，該爐內蒙氣係用作爲介質以將該流體化床流體化，且因此經由該流體化床

反應器的氣體分佈板而注入。因爲可取得適當的高體積流量，所以該爐內蒙氣適合作爲流體化介質。所產生爐內蒙氣的量應該不足以使該流體化床流體化，建議要添加氣流，例如氮氣或過熱蒸汽。

爲了獲得高體積的流體化介質而對爐內蒙氣添加氣流，也具有特別的優點爲可在使用該氣流的同時冷卻該爐內蒙氣：若例如該熱爐內蒙氣與冷卻器氮氣或蒸汽混合時，所得氣體混合物的溫度會低於使用的爐內蒙氣之溫度。以此方式，獲得含有 HCN 及因此之反應性流體化介質，其關於溫度及將該流體化床流體化的體積最爲適合。在一些情況下，甚至可配置單獨的冷卻器。

所以本發明的較佳發展由經取出的爐內蒙氣與冷卻器氣流混合，且使用該所得的氣體混合物作爲介質以將該流體化床流體化所組成。

水性鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物較佳以液體狀態注入至該流體化床，因爲以此方式會啓動流體化床中的顆粒生長。該方法稱爲流體化床噴霧造粒。

根據本發明的進一步具體實例，在流體化床中產生的顆粒氰化物係自該流體化床分離出來並分級，亦即根據顆粒的尺寸加以分類，其中部份經分級的氰化物返回至該流體化床作爲氰化物晶種，若需要則在研磨之後。該分級可例如爲過篩。然後產物代表所欲的顆粒氰化物部份，可藉由磨碎將過大尺寸者破碎以刺激晶種生長，並返回至反應器作爲氰化物晶種。對於過篩的另一選擇爲也可在篩子中

分級，將氰化物自反應器分離出來。

本發明也關於進行根據本發明方法的設備，其包含以下特性：

a） 該設備包含至少一個爐，藉由其使經氧化的聚丙烯腈（PAN）可在惰性氛圍中加熱至>400℃之範圍內的溫度，特別是在介於 1000℃至 3000℃之間的範圍內；

b） 其包含用於自該爐取出該爐內蒙氣的機構；

c） 此外，至少一個冷卻器，用於將取出的爐內蒙氣冷卻；

d） 另外該設備包含分離器具，用於自該經冷卻的爐內蒙氣將 CO_2 分離出來；

e） 及最後爲流體化床反應器；

f） 其中該流體化床反應器包含至少一個氣體分佈板，其可被經冷卻的爐內蒙氣撞擊；

g） 其中該流體化床反應器包含至少一個注射器具，藉由其可將液體水性鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物注入至該流體化床；

h） 其中該流體化床反應器備有至少一個取出裝置，以自該反應器取出顆粒氰化物。

較佳的是，該分離器具爲薄膜。

最後，該設備較佳包含用於將自該流體化床反應器取出的顆粒氰化物分級之分級器具，而且也藉其將自分級器具所獲得之部份顆粒氰化物的晶種返回可返回至該流體化

床反應器，任意地在研磨之後。

至於冷卻器，特別是考量冷凝器，其備有取出機構用於取出所產生的冷凝液。

或是，氣體混合物可用作爲冷卻器，藉由其使冷卻用氣流與爐內蒙氣混合。

冷卻器之二個具體實例也可彼此結合。

由進行根據本發明方法的設備之以下說明，獲得本發明進一步較佳的示範具體實例。

僅示意且以簡化的方式說明本文中的設備，因爲熟悉本技藝者知道該設備的技術細節。關於該流體化床反應器，特別參考 DE 19704180C1 以及優異的簡介文章：

Uhlemann, Hans: Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation（連續流體化床噴霧造粒），Chem.-ing.-Tech. 62 (1990) No. 10, pp. 822-834；

以及 Ullmann 中的文章，給予一般專家的知識：

Werter, Joachim：流體化床反應器，Ullmanns 工業化學百科。DOI: 10.1002/14356007. B04_239. Pub2。

這些文件的揭示可作爲明確的參考。

【圖式簡單說明】

圖 1：顯示簡化的方法流程圖

【實施方式】

總方法係以連續的方法進行。聚丙烯腈纖維（1）於

第一爐（2）中在含有氧的氛圍下於 200℃至 400℃的溫度範圍下氧化並藉以穩定化。然後，將該經氧化的 PAN 纖維（3）導入至第二爐（4），其內主要爲不含氧、惰性氛圍。在第二爐（4）中的溫度介於 1000℃至 2000℃之間，且所以獲得碳纖維（5）。然後，進一步可將碳纖維（5）導入至第三爐且於此將其石墨化。然而，在此並未顯示該第三熱處理步驟。自該石墨化爐取出爐內蒙氣係以如目前對該碳化爐（4）所述的相同方式進行。

藉由真空泵浦（6），自該碳化爐（4）取出含有氫氰酸的爐內蒙氣。該蒙氣的一般組成物如表 1 所示。在冷凝器（7）中，爐內蒙氣冷卻至約 250℃範圍內的溫度。該冷凝液（8）在此產生，排出類似焦油的物質。再將不含冷凝液之經冷卻的爐內蒙氣（9）饋入爲薄膜（10）的形式之分離器具，其大量地分離出爐內蒙氣中所存有的 CO_2。然後，將純化的、含有氫氰酸的蒙氣注入至流體化床反應器（12）作爲流體化介質（11）。此係經由其氣體分佈板（13）進行。在氣體分佈板（13）的上方，在反應器（12）內形成流體化床（14），該流體化床除了含有氫氰酸氣體的流體化介質（11）以外，也含有氰化物晶種、鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物（ROH）及水（H_2O），其也在反應中產生或經由爐內蒙氣（11）導入。氫氧化物（ROH）係經由注射系統（15）注入至流體化床（14）且源自於貯存槽（16）。如圖形中所示，注射系統（15）可配置在流體化床（14）的上方。或是，注射

系統（15）可位在氣體分佈板（13）之上的流體化床（14）之內或在其下方。

在流體化床（14）之內，根據以下方程式，氫氧化物（ROH）與氫氰酸（HCN）轉化成氰化物及水：

$$ROH+HCN \rightarrow RCN+ H_2O$$

在此情況中方程式的 R 爲鹼金屬或鹼土金屬，如例如鈉或鉀。在流體化床（14）中，不僅發生化學轉化，但也形成氰化物的物理晶種生長。該方法已知稱爲流體化床噴霧造粒。至目前爲止，係參考 Uhlemann 之該文章。

以已知的方式自流體化床（14）將顆粒氰化物 RCN 分離出來並饋入篩網（17）形式的分級器具。在篩網（17）中，取出的氰化物分成二部份，即以所欲的目標產物自方法排出的樣品（18）及無法符合所欲尺寸規格的過大尺寸（19）。將過大尺寸（19）於研磨機（20）中研磨並經由晶種返回（21）返回至流體化床（14）作爲氰化物晶種。來自研磨機（20）的返回晶種刺激流體化床（14）中的晶種生長。連續取出並焚燒來自流體化床反應器（12）的排氣（22）。

任意地，添加冷卻器氣流（23）可冷卻爐內蒙氣，例如蒸汽及/或氮氣。此可藉由氣體混合器（24）產生。以此方式，也達到較大的氣體體積用以將流體化床（14）流體化。經由氣流（23）的混合物之冷卻可另外經由用於冷卻之冷凝器（7）進行。若氣體混合器（24）適合可用，原則上也可配置冷凝器（7）。然而，基於反應器（12）

上游焦油分離的利益，而希望有冷凝器（7）。

【符號說明】

1：聚丙烯腈纖維

2：第一爐

3：經氧化的 PAN 纖維

4：第二爐

5：碳纖維

6：真空泵浦

7：冷凝器

8：冷凝液

9：經冷卻的爐內蒙氣

10：薄膜

12：流體化床反應器

13：氣體分佈板

14：流體化床

15：注射系統

16：貯存槽

17：篩網

18：產物

19：過大尺寸

20：研磨機

21：晶種返回

22：排氣

23：冷卻器氣流

24：氣體混合器

HCN：氫氰酸

RCN：（鹼金屬/鹼土金屬）氰化物

ROH：（鹼金屬/鹼土金屬）氫氧化物

H_2O：水

CO_2：二氧化碳

N_2：氮

申請專利範圍

1. 一種於惰性氛圍下將經氧化的聚丙烯腈（PAN）碳化及/或石墨化的方法，其中該釋放的氫氰酸（HCN）藉由轉化成氰化物（RCN）而阻截，其特徵在於使用鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物（ROH）將該氫氰酸轉化成相對應的氰化物（RCN），

且該轉化係在以氣體介質流體化和包含釋放的氣體氫氰酸、水性鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、水及氰化物的晶種之流體化床中進行，該氰化物在流體化床中以顆粒固體產生。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經氧化的聚丙烯腈爲以此材料所製的纖維，該碳化及/或石墨化係在含有至少將氣體氫氰酸取出的氣體爐內蒙氣之爐中進行，且其中該爐內蒙氣任意地在冷卻及/或純化後，注入至流體化床反應器中用於轉化。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用氫氧化鈉（NaOH）溶液將該氫氰酸（HCN）轉化成氰化鈉（NaCN）。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中使用氫氧化鉀（KOH）溶液將該氫氰酸（HCN）轉化成氰化鉀（KCN）。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該碳化及/或石墨化係在高於 400℃的溫度，特別是在 1000℃至 3000℃的溫度範圍內進行。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該轉化係在流體化床溫度爲 100℃至 250℃下進行。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中自該爐取出的氣體爐內蒙氣先經冷卻，並在其注入至該流體化床反應器用於轉化之前再除去其中所存有的二氧化碳（CO_2）。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該爐內蒙氣係冷卻至介於 200℃至 300℃之間的溫度，並將在此產生的冷凝液阻截且自製程排出。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該經冷卻而不含冷凝液的爐內蒙氣係藉由薄膜以消除二氧化碳（CO_2）。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該爐內蒙氣係用作爲介質以將該流體化床流體化，且因此經由該流體化床反應器的氣體分佈板而注射。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該爐內蒙氣係與冷卻用氣流混合，且該所得的氣體混合物係用作爲介質以將該流體化床流體化，且因此經由該流體化床反應器的氣體分佈板而注射。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該水性鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物係以液體狀態注入至該流體化床。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該顆粒氰化物係自該流體化床分離出來並分級，其中部份經分級

的氰化物返回至該流體化床作爲氰化物晶種，若需要則在研磨之後。

14. 一種進行如申請專利範圍第 1 項之方法的設備，其包含：

a） 至少一個爐，藉由其使經氧化的聚丙烯腈（PAN）可在惰性氛圍中加熱至高於 400℃之範圍內的溫度，特別是在介於 1000℃至 3000℃之間的範圍內；

b） 用於自該爐取出該爐內蒙氣的機構；

c） 至少一個冷卻器，用於將取出的爐內蒙氣冷卻；

d） 分離器具，用於自該經冷卻的爐內蒙氣將二氧化碳（CO_2）分離出來；

e） 及具有至少一個流體化床反應器；

f） 其中該流體化床反應器包含至少一個氣體分佈板，其可被經冷卻的爐內蒙氣撞擊；

g） 其中該流體化床反應器包含至少一個注射器具，藉由其可將液體水性鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物（ROH）注入至該流體化床；

h） 且其中該流體化床反應器備有至少一個取出裝置，以自該反應器取出顆粒氰化物。

15. 如申請專利範圍第 14 項之設備，其包含薄膜作爲分離器具。

16. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之設備，其進一步包含分級器具，以將自該流體化床反應器取出的顆粒氰化

物分級並含有晶種返回，藉由其自分級器具所獲得的部份顆粒氰化物返回該流體化床反應器，任意地在研磨之後。

17. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之設備，其中該冷卻器爲備有將產生的冷凝液取出之機構的冷凝器，

或

該冷凝器爲氣體混合器，藉由其使冷卻用氣流與該爐內蒙氣混合，

或

該冷卻器爲冷凝器及氣體混合器的組合。

圖式

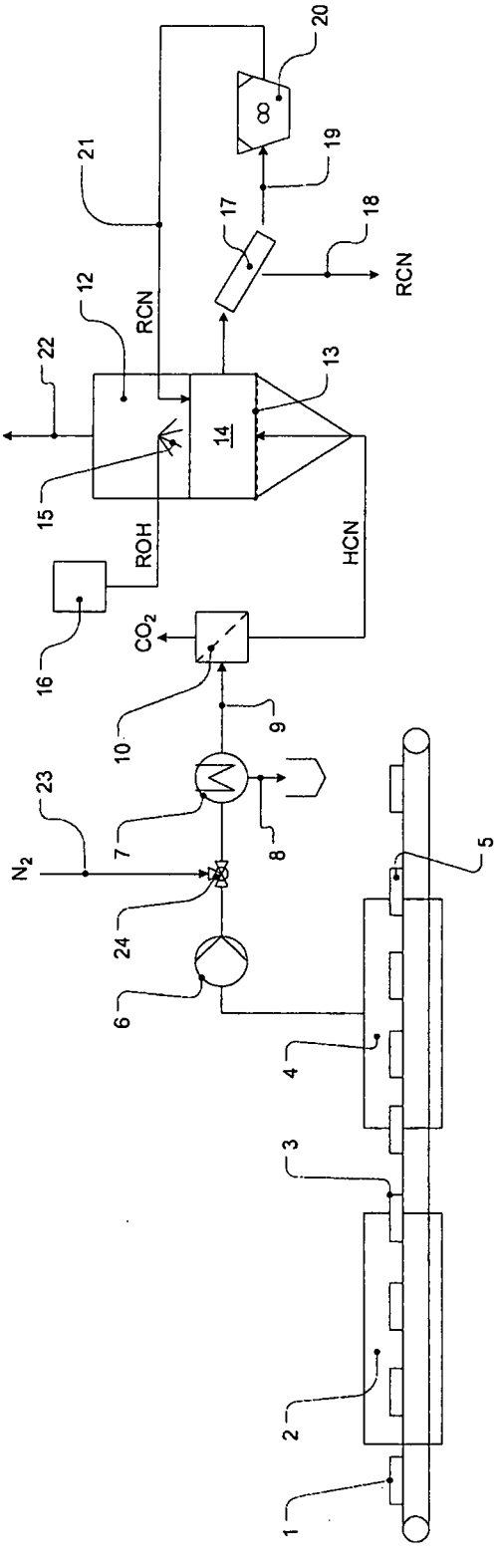

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
RCN
RCN
ROH
HCN
CO_2
N_2

圖 1