

公告本

申請日期	90.5.23
案 號	9011>441
類 別	C01C1/12

A4
C4

548238

(以上各欄由 本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	自反應器排出液流中回收與再循環氨之方法
	英 文	PROCESS FOR RECOVERY AND RECYCLE OF AMMONIA FROM A REACTOR EFFLUENT STREAM
二、發明人	姓 名	1. 亞布拉罕 班德利 ABRAHAM BENDERLY
	國 籍	2. 麥克 史坦利 狄卡利 MICHAEL STANLEY DECOURCY
	住、居所	3. 朗諾 尤金 米爾斯 RONALD EUGENE MYERS 均美國 1. 美國德州修士頓市林柏街5426號 2. 美國德州修士頓市海瑟班德街16414號 3. 美國德州修士頓市海斯門街718號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

(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

美國	2000年5月23日	60/206,365	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2001年5月3日	09/847,345	☒ 有 ☐ 無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於回收和再生氨之改進方法，例如經包含在自一反應區所獲得之排出物中之氨，在此反應區中，氨和氧與一種鏈烷烴起反應而產生相當之脂族腈。特別，本發明係關於使胺基甲酸銨成形減至最少及將由於胺基甲酸銨的存在所產生之下游程序中之污染減至最少，舉例而言例如在用以回收和再生經包含在自一反應區通出之排出物中未起反應的氨之方法中，在該反應區中，氨和氧與丙烷起反應而產生丙烯腈或異丁烷而產生甲基丙烯腈。

美國專利案第3,936,360和3,649,179號每一者係關於利用丙烯、氧和氨作為反應物而製造丙烯腈之方法。將此等氣體通過流體化床反應器中之觸媒上而產生丙烯腈其自反應器通至回收和純化段。此反應亦具有一些未起反應之氨，一般將它經由使用一種酸在驟冷塔中處理而自該程序中移出。'179專利案中揭示：驟冷酸可能是硫酸、氫氯酸、磷酸或硝酸。'360專利案中揭示：使用硫酸在驟冷中而移除未起反應之氨。於使用丙烯作為烴類來源而製造丙烯腈時，較佳之具體實施例顯然利用硫酸附以所得之硫酸銨成形。一般，將硫酸銨回收並作為連產物(肥料)而出售或與程序中所產生之其他重質有機物聯合并置於深井以便環境上安全處置。

英國專利案222,587係關於利用含水之磷酸溶液、磷酸氫銨之水溶液或其混合物自含氨之氣體混合物中回收氨。氨係由熱分解予以回收並溶解所產生之殘渣於水中而再產生氨回收磷酸鹽溶液。此種氨回收方法係關於在50°C至70°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(³)

流經由習用之生物處理方法予以迅速處理。

儘管上述各種優點，各種氮回收方法仍存在著一個顯著缺點。舉例而言，如美國專利案第5,895,635中所揭示之方法的導可導致形成甚大數量的胺基甲酸銨，係一種腐蝕劑其可積極侵襲氮回收方法中之管系和設備。胺基甲酸銨亦可聚集在氮純化設備中例如蒸餾塔中，直至達到一臨界低限濃度，在此時，將胺基甲酸酯自塔中強制噴出，創造暫態壓力湧浪，其可中斷穩態操作並造成氮純度之廣泛波動。另外，胺基甲酸銨的存在可導致其他系統，例如丙烯腈反應系統的顯著污染，此等系統接受來自此方法之循環氮。因此，該工業歡迎發明一種方法，此方法維持前述之利益同時將氮回收方法中，胺基甲酸銨的成形減至最少並儘可能避免程序失穩以及轉移污染物(由於胺基甲酸銨的存在而產生)至其他系統例如丙烯腈反應系統(其接受來自此方法之循環氮)而改進先前技藝。

因此，本發明的一個目的在提供用於回收及/或再生經包含在來自一反應區之排出物中之氮的改良方法，此反應區中，氮、氧和丙烷/異丁烷起反應而產生丙烯腈/甲基丙烯腈。

本發明之另外目的在提供一種方法，此方法將氮回收方法中，胺基甲酸銨的形成減至最少。

本發明尚有另外目的在提供一種方法，此方法將胺基甲酸銨的積聚減至最少，藉以同時將慣於自該積聚產生之下游程序失穩減至最少。

五、發明說明(4)

本發明更有另外目的在提供一種方法，此方法將由於胺基甲酸銨存在所產生之污染物的轉移至下游程序減至最少一例如丙烯腈反應系統，其接受來自此方法之循環氨。

本發明的此等和其他目的，以及其他觀點，特徵和優點對於熟習該項技藝者自考慮包括圖式和附隨之申請專利範圍之說明書將顯然可見。

爲了實現前述各目的，本發明提供自反應器排出物中回收未起反應之氨的新穎方法，例如來自反應器的排出物，在此反應器中，氧，氨與一種煙類於有觸媒之存在下起反應。此方法包括至少下列步驟：(1)使用第一含水之磷酸銨驟冷溶液將含有未起反應之氨的流體化床反應器排出物驟冷，藉以吸收氨而形成較第一溶液富含銨離子之第二含水之磷酸銨溶液及(2)加熱第二溶液至升高溫度而減少存在之銨離子的數量至實質上存在於第一溶液中之相同含量並產生含有氨之蒸氣流。

在一具體實施例中，在加熱溶液而降低 NH_4^+ 離子含量前，將第二含水之磷酸銨溶液藉實質上不含 CO_2 之汽提氣體來處理而自第二溶液，實質上移除所有的丙烯腈和其他有用的連產物而不會增加第二溶液的 CO_2 含量。

在另外具體實施例中，在加熱溶液而降低 NH_4^+ 離子含量前，將第二含水之磷酸銨溶液在汽提區中加熱而自第二溶液實質上移除所有的丙烯腈和其他有用的連產物。

第一溶液的溫度較佳在 40°C 與 80°C 間，而更佳是 50°C 與 65°C 間。

五、發明說明⁵)

一般，第一驟冷溶液具有1.0或更低之銨/磷酸鹽比率，較佳在0.2與0.95間而更佳在0.6與0.95間。所產生之第一驟冷溶液的pH值一般在0.9與3.5間。第一驟冷溶液中磷酸鹽離子濃度可能高達40重量%，較佳高達大約35重量%。

在更另外之具體實施例中，將接受來自氨回收方法之氨的反應系統的鐵污染經由一或數種下列技術而避免：

a. 自氣流中，物理分離氧化鐵、含鐵之膠體粒子及液滴；

b. 經由將冷凝減至最少而防止胺基甲酸銨沉積在管系和設備上，藉以防止腐蝕管系；或

c. 安裝不易受胺基甲酸銨腐蝕侵襲之管系和設備，藉以消除鐵污染之來源。

本發明將經由下列詳細敘述及參照簡單下述之附隨圖式可更進一步瞭解：

圖1是本發明的一具體實施例之流程圖。

圖2是本發明的另外較佳具體實施例之流程圖。

圖3是pH vs在60°C下之N:P比的繪圖。

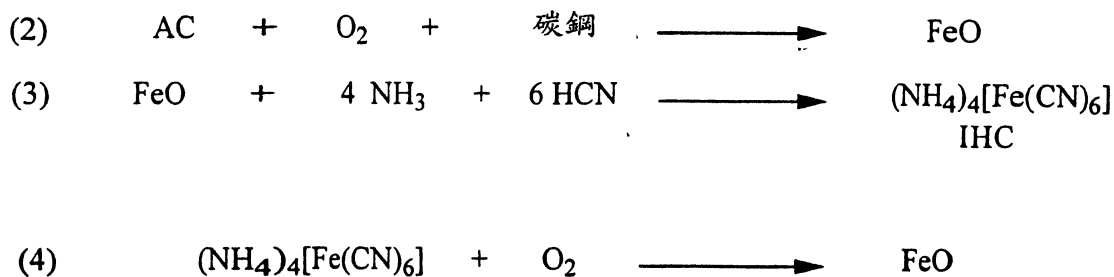
圖4是一種可能裝置的簡圖，可使用此裝置自氣流中分離液體、膠體和顆粒。

氨與二氧化碳起反應而產生胺基甲酸銨(AC，式1)。



五、發明說明()⁶

AC可溶入液體中，其冷凝在處理管系和設備的內壁上，於該處它可與碳鋼中鐵起反應而產生氧化鐵(式2)。氧化鐵是一種磨料，特別損壞旋轉設備例如氨壓縮設備且在高溫下亦可催化氨之分解，降低各方法中例如丙烯腈反應系統之產率。在許多方法中，安裝粒子過濾器來「捕獲」氧化鐵。然而，頃發現：如果氰化物亦存在氣流中，氧化鐵將與氰化物起反應而產生六氰基化鐵錯合物(IHC)，它係以相對應之銨鹽的膠體懸浮液而存在(式3)。此等膠體懸浮液經由粒子過濾不能移除並通至下游程序。在其中，可將六氰基化鐵錯合物經由於熱之存在下與氧起反應而轉變回成為氧化鐵。



此等問題經由本發明可減至最少。舉例而言，其中，本發明(1)將回收方法中CO₂之吸收減至最少，(2)自處理液流中移除IHC，(3)防止冷凝在管系和設備之壁上，其可溶解來自氣流之AC及/或(4)使用由不易受AC腐蝕之材料所構成之設備和管系。

本發明係關於驟冷自丙烷銨氧化反應區所獲得之排出物

五、發明說明(7)

的改良方法，其中將與AC及其腐蝕產物相關聯之前述問題減至最少。舉例而言，在氮氧化反應中，該反應一般係發生在流體化床反應器中，唯當應用本發明時，展望其他型的反應器例如輸送線反應器係適合。流體化床丙烷氮氧化反應條件及使用丙烷氮氧化反應(作用)中之流體化床觸媒，此項技藝中係已知如美國專利案第4,746,641中所顯示，以引用的方式併入本文中。本發明的新穎方法包括使用具有pH值為大約3.5或更低之第一磷酸銨水溶液驟冷自氮、氧和一種烴(例如丙烷及/或異丁烷)在反應區(例如流體化床反應器)中起反應而產生反應產物(例如丙烯腈)所獲得之反應器排出物，此反應產物具有不超過1.0之銨離子：磷酸鹽粒子的所得比率(參照圖3)。在此方法中，將氮吸收而產生較第一溶液富含較多銨離子之第二磷酸銨溶液，但是防止CO₂的顯著吸收。然後將第二溶液加熱至升高之溫度而減少其中之銨離子含量至與存在於第一溶液中者實質上相同銨離子含量並產生包括氮、水和CO₂之蒸氣流。其後，增加此蒸氣流中氮的莫耳濃度。然後可將含氮之蒸氣流以將反應器的氧化鐵污染減至最少之方式循環至流體化床反應器。

第一驟冷溶液的pH值較佳在1.5至3.3間。此pH值產生大約0.3至大約0.95間之銨離子/磷酸鹽離子比(N:P比)。更佳，第一驟冷溶液的pH值在大約1.9至3.0間。此pH值產生大約0.5至0.90的N:P比。

第一驟冷溶液的溫度通常係在大約40°C至大約80°C間，

五、發明說明⁽⁸⁾)

較佳在大約50°C至大約65°C間而更佳在大約55°C至大約60°C間。

假設目標是將磷酸銨驟冷溶液中CO₂吸收減至最少，平常技術之一可能結論是：增加驟冷溶液的溫度及可能降低驟冷塔的操作壓力可能足夠；雖然此等改變可減少CO₂吸收是不錯，但是彼等同樣亦可能趨於減少吸收氣流中之所有其他組份，包括丙烯醛。作為本發明的一個目的：維持先前技藝中之利益，此種丙烯醛吸收之減少在化學品製造工業中可能不合乎需要。

本發明中，利用低pH值的第一驟冷溶液(例如範圍自大約3.5或更低之pH值)充作阻礙吸收所有弱酸性物種。因為丙烯醛並非一種酸(性)化合物，它不受pH值改變之影響。因為碳酸(CO₂的含水形式)具有大約3.2的pH值，所以大為減少其吸收入低pH溶液中之趨勢。因此，本發明的方法容許將第一溶液之溫度保持低，維持丙烯醛的吸收之效率，同時將CO₂之吸收減至最少。亦請注意：本發明的一個另外利益即：吸收HCN(pH值為大約4.7)，當第一溶液的pH值低時，亦將另外所不欲之偶發事件減至最少。圖3是pH與磷酸鹽溶液的N：P比間關係的圖解表示。圖3中所示之數據是在60°C和40 psia下，包括30% H₃PO₄之典型磷酸鹽水溶液者。自圖3，可見：磷酸鹽溶液之pH值隨著增加N：P比而增加。舉例而言，在0.0的N：P比率時磷酸鹽溶液可具有大約0.7之pH值；在1.0的N：P比率時，該溶液可具有大約3.6之pH值而在2.0的N：P比率時，該溶液可具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(9)

大約7.6之pH值。

關於在不同 H_3PO_4 濃度，溫度及/或壓力下之磷酸鹽溶液，可獲得相似數據，如在通常熟習該項技術者的能力以內。就大體而論，圖3的趨勢(隨著增加N:P比而增加pH)，隨著改變 H_3PO_4 濃度而依然相同，唯在指定N:P比率時，特定pH值隨著增加 H_3PO_4 濃度而略降低。爲了比較的目的，請注意：包括20% H_3PO_4 之磷酸鹽水溶液(圖中未示)在1.0之N:P比率時，可具有大約3.9的pH值，而包括40% H_3PO_4 之磷酸鹽水溶液(圖中未示)在1.0之N:P比率時，可具有大約3.3的pH值。

關於本文之利益和pH vs N:P比率數據，例如圖3中所示者，通常熟習該項技藝者可調整磷酸鹽溶液中銨離子：磷酸鹽離子(N:P比)的相對濃度而獲得依照本發明的方法之pH值。

在本發明的一具體實施例中，在引入驟冷塔前，第一溶液的低pH值經由清除至少一部份的磷酸一銨並添加新鮮組成之磷酸(其數量足以獲得所需要之pH值)而維持。

在本發明的另外具體實施例中，在引入驟冷塔前，第一溶液的低pH值係由熱分解至少一部份的磷酸一銨溶液而產生游離氨和磷酸(其數量足以獲得所需要之pH值)而維持。

在本發明的更另外具體實施例中，在引入驟冷塔前，第一溶液的低pH值係由在溼式氧化方法中將至少一部份的磷酸一銨氧化而產生氮之氧化物和磷酸(其數量足以獲得所需要之pH值)而維持。

五、發明說明(10)

當利用磷酸一銨水溶液時，存在於反應器排出物中未起反應之氨轉化磷酸一銨成為磷酸二銨。在驟冷步驟期間，將產物(例如丙烯腈、乙腈及/或HCN)作為塔頂餾份而移出且大體上不含氨。含有磷酸二銨之驟冷溶液塔底餾份亦含有少量之殘留單體(例如丙烯腈)。較佳將此等單體汽提並回送至驟冷塔以便更進一步回收和純化。用以自驟冷塔底餾份中移除殘留單體之一般汽提氣體包括丙烷、氮和一氧化碳或其混合物，然而，無論採用何種氣體，必須大體上不含CO₂含量以避免將另外CO₂吸收入溶液中。按"大體上不含"係意指：氣體含有少於10% CO₂，較佳少於5% CO₂、最佳少於1% CO₂。在較佳之具體實施例中，汽提氣體是自丙烯腈產物純化系統的排出物所衍生之循環液流；使用此項技藝中已知之各種CO₂移除方法，例如吸附或薄膜分離而純化排出物以致使在被使用於汽提前，氣體中大體上不含CO₂(另種方式，可將殘留單體經由加熱驟冷塔底餾份予以汽提以便將殘留單體逐出溶液而不須使用汽提氣體)。然後將汽提出有用之單體的驟冷塔底餾份溶液在升高之溫度和壓力下再生而轉化磷酸二銨回成為磷酸一銨附以放釋出氨。將磷酸一銨回收並循環回入驟冷塔中。將氨「捕獲」成為蒸氣流其中含有水和CO₂。將此富含銨之蒸氣流加熱而移除實質上所有的水，然後將氨循環回至反應器。然而，氨和CO₂可在如上所述之氨純化步驟中起反應而形成AC。

在較佳具體實施例中，將苛性物料加至此純化步驟中而

五、發明說明(11)

轉化任何AC成爲不溶性碳酸鹽。適當之苛性物料包括NaOH、KOH、MgOH、CaOH等以及其混合物。

在一般先前技藝方法的一具體實施例中，使含有磷酸二銨之經汽提之驟冷塔底餾份通經一具溼式氧化反應器，在其中將它在一般溼式氧化條件下處理而移除在氨氧化程序期間所形成之任何聚合物。然而，於如此操作時，先前技藝方法創造CO₂在該方法中，其可導致形成胺基甲酸銨。在本發明的一具體實施例中(其中利用此先前技藝步驟)，將一種苛性物料加至此步驟來轉化AC成爲一種不溶性碳酸鹽。適當之苛性物料包括NaOH、KOH、MgOH、CaOH等以及其混合物。

在本發明之另外較佳具體實施例中，將含有未經回收之單體和磷酸二銨之經汽提之驟冷塔底餾份在磷酸鹽分解單元中分開處理，在此單元中將磷酸二銨與殘留單體分離。然後將磷酸二銨在一分開單元中再生而回成爲磷酸一銨同時將殘留聚合物轉移至溼式氧化單元以便在習用之溫度和壓力下溼式氧化而產生無害之副產物例如CO₂和水。

現在參照圖1至圖4，其係本發明的某些具體實施例之舉例說明，其中將本方法應用至丙烷氨氧化(作用)。

述及圖1，將經由丙烷、氨和氧在流體化床反應器(圖中未示)中於流體化床氨氧化觸媒上的直接反應所獲得之反應器排出物經由管線1通入驟冷塔3中。在驟冷塔3中，使含有產物丙烯腈和未起反應之氨的反應器排出物與pH 3.5或更低之貧銨/磷酸鹽驟冷溶液接觸，其自排出物中汽提未起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(13)

將磷酸一銨溶液自反應器17經由管線27通入蒸發器19中，於該處將過量之水自溶液中移出。將此過量之水自蒸發器19經由管線21通出以便循環或處理。將經濃縮之弱磷酸一銨溶液自蒸發器19經由管線23通出以便循環入驟冷塔3中。將在溼式氧化反應器17中之熱處理期間所放釋之氮自反應器17經由管線29通出以便直接循環入流體化床反應器(圖中未示)中。根據反應1，可使溼式氧化過程中所產生之任何CO₂與氮起反應而形成AC。如果冷凝發生在管線29之內壁上，則已溶之AC可腐蝕性侵襲管系材料。在本發明之一具體實施例中，將管線29之溫度維持充分高以防止冷凝在管線之內部。管線之溫度可經由使用水蒸汽加熱管線或電之隨管加熱或利用夾套予以維持。絕緣體亦可存在。在本發明之一具體實施例中，將管線之溫度維持高於氣體之冷凝溫度和低於大約350°C。更佳者，將管線之溫度維持在自大約70°C至大約200°C之範圍內。

在本發明之更另外具體實施例中，將管線29和反應器17由不易經由AC腐蝕之材料所構成。在本發明之一具體實施例中，管線29和反應器17係由具有較碳鋼較低之鐵含量的金屬所構成。較佳材料包括不銹鋼、L系列不銹鋼、Duplex 2205、Hastelloys, Inconels和鈳。在本發明之一具體實施例中，管線29和反應器17係由316L型不銹鋼所構成。在本發明之另外具體實施例中，將管線29和反應器17之內壁襯以非金屬例如特夫綸(Teflon)或玻璃。另外所考慮者：在某些情況中，自不同抗腐蝕材料而構造管線29和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

反應器17可能有利且另外，設備，例如反應器本身，可採用一種以上之建造材料-舉例而言可將反應器壁用一種非金屬物料例如玻璃或樹脂襯裡/包層而反應器的內部可能由抗腐蝕金屬所構成。

一般，利用溼式氧化條件來破壞在程序期間所獲得之非所欲之聚合物。供溼式氧化用之一般觸媒是銅和鐵之可溶性鹽類、銅、鋅、錳和銻及貴金屬的氧化物且係已為此項技藝中所熟知。舉例而言，參閱：Ind. Eng. Chem. Res., 1995，第34卷p.2-48，以應用的方式併入本文中。設計溼式氧化反應以便正常操作。一般，溼式氧化係在大約600至3000 psia間之壓力及200℃至650℃之溫度下(予以)操作。

在另種具體實施例中，將管線29中含氮之氣體。通過一或數種下列方法來處理而提供具有降低之胺基甲酸銨(AC)濃度之氣體：

- 使該氣體與一種洗滌溶液接觸而轉化AC成為碳酸鹽，其中洗滌溶液包括一種苛性物料(適當之苛性物料如前述)
- 使該氣體與一種鹼性離子交換樹脂接觸而移除AC
- 使該氣體與一種吸附劑接觸而移除游離CO₂及/或AC
- 冷凝該氣體，使該氣體與犧牲鐵(例如碳鋼篩網)接觸起反應而除去AC，然後充分加熱冷凝液而使氮再汽化
- 冷凝該氣體，使冷凝液與苛性物料接觸而轉化AC成為碳酸鹽(適當之苛性物料係如前述)，然後充分加熱冷凝液而使氮再汽化

五、發明說明(15)

- 冷凝該氣體，使冷凝液與一個電極接觸而電解式分解AC，然後充分加熱冷凝液而使氮再汽化
- 使該氣體歷經升高之溫度和壓力，足以轉化AC成為脬，然後移除該脬。

參照圖2，記述本發明的另外較佳具體實施例。除去磷酸鹽分解係在分開單元中進行，接著在不同單元中進行溼式氧化以外，圖2中所舉例說明之方法大體上與圖1中者相同。將經由丙烷、氧和氮在流體化床反應器(圖中未示)中的直接氮氧化(作用)所獲得之反應器排出物自流體化床反應器經由管線2而進入驟冷塔4中。使含有粗製丙烯腈和未起反應之氮的反應器排出物在驟冷塔4中與pH值為3.5或更低之磷酸一銨水溶液(其係經由管線40進入驟冷塔4中)接觸。磷酸鹽溶液自反應器排出物中移出未起反應之氮而不吸收甚多CO₂，容許不含氮之產物(粗製丙烯腈)經由管線6自驟冷塔4塔頂通出。將經由管線6通過塔頂之粗製丙烯腈導引至習用之回收和純化段以便回收商業上純丙烯腈、粗製乙腈和HCN。將驟冷塔底餾份自驟冷塔4經由管線8通入驟冷汽提器10中，於其中汽提氣體(具有如上述之相同組份)經由管線14進入底部汽提器10之下部部份並向上通經驟冷塔底餾份而汽提存在於塔底餾份中之任何有用單體的驟冷塔底餾份例如丙烯腈、乙腈和HCN。然後將含有有用之單體之汽提塔氣體自汽提塔10塔頂經由管線12而通入驟冷塔4中以便更進一步回收和純化。如在先前具體實施例中，亦可將此等有用單體經由僅加熱驟冷汽提器10中之驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(16)

冷塔底餾份而回收。將經汽提之驟冷塔底餾份經由管線16自汽提器10移出而至磷酸鹽分解器18。在磷酸鹽分解器18中，將存在於經汽提之驟冷塔底部中之磷酸二銨經由加熱至昇高之溫度(100°C至300°C)予以轉化成游離銨和磷酸一銨。一般，壓力是在1至5大氣壓間(常壓至75 psia)。氧可以存在但並不必要。將所得之磷酸一銨溶液自分解器18經由管線34而通出以便循環經由管線40而入驟冷塔4中。將在反應器18中磷酸鹽轉化期間所產生之游離氨經由塔頂管線20通入氨精餾單元22中，其中將游離氨純化並經由管線26通至氨汽提塔28而回收氨以便循環入反應器(圖中未示)中用於製造丙烯腈或在進入氨汽提塔28前，經由管線24可循環至精餾單元22。將水自氨汽提器單元28中回收並經由管線32通出以便循環或處置。將苛性物料(圖中未示)直接加至氨汽提塔28，或視需要間接經由管線26或39而加至28中來轉化AC成不溶性碳酸鹽。可將苛性物料視需要同樣添加至精餾單元22。適當之苛性物料包括NaOH、KOH、MgOH、CaOH等以及其混合物。

因為氨和CO₂存在於此部份的程序中，AC可根據上述反應1而形成而管線24，26，39與30以及汽提塔28，其冷凝器、和塔22上之冷凝器(以下稱為"NH₃純化設備")將被暴露於AC下。

如果冷凝發生在NH₃純化設備的內壁上，則已溶解之AC可腐蝕性侵襲此設備。在本發明的一具體實施例中，將管線30之溫度維持充分的高而防止冷凝在管線之內部。可將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(17)

"NH₃純化設備"的溫度經由使用水蒸氣加熱，或電之隨管加熱或經由夾套而維持。絕緣體亦可存在。在本發明之一具體實施例中，將"NH₃純化設備"之溫度維持高於氣體之冷凝溫度和低於大約350°C。更佳，將管線之溫度維持在自大約70°C至大約200°C之範圍內。

在本發明之更另外具體實施例中，"NH₃純化設備"係由不易受AC侵蝕之一種材料所構成。在本發明之一具體實施例中，"NH₃純化設備"係由具有較碳鋼較低鐵含量之一種金屬所構成。較佳之金屬包括不銹鋼、L系列不銹鋼、Duplex 2205、Hastelloys, Inconels和鋳。在本發明之一具體實施例中，"NH₃純化設備"由316L型不銹鋼所構成。在本發明的另外具體實施例中，將"NH₃純化設備"的內壁襯以一種非金屬例如特夫綸(Teflon)或玻璃。另外所考慮者：在某些情況中，由不同抗腐蝕材料來建造"NH₃純化設備"的不同組件可能有利，且另外，該設備例如塔22和28及其各自之冷凝器可採用不止一種的建造材料-舉例而言，在汽提塔28的冷凝器之情況中，可將冷凝器管薄板襯以包覆以一種非金屬物料例如玻璃或樹脂而各管可由抗蝕之金屬所造成。

將NH₃自汽提塔28經由管線30通出以便循環或在進入管線30中以便循環前，經由管線39通至汽提塔28以便處理。在本發明之一具體實施例中，將自經由管線30出口之氣體轉移至視需要之壓縮器42。在本發明之一具體實施例中，壓縮器42係由耐經由AC侵蝕之材料所構成。適當之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

材料如上列。在特佳之具體實施例中，將壓縮器在升高之溫度下操作以便將氣體在大約80℃至350℃間之溫度下排出。在本發明的另外具體實施例中，視需要之壓縮器42不存在而管線30和44是接鄰。

在本發明之一方面，管線30和44係由不易受AC侵蝕之一種材料所構成。適當之材料如上列。在本發明之一具體實施例中，管線30和44係由316L不銹鋼所構成。在本發明之另外具體實施例中，將管線30和44之內壁襯以一種非金屬物料，較佳是特夫綸(Teflon)或玻璃。

在本發明之另外具體實施例中，將管線30和44內部之氣體溫度維持充分的高以防止冷凝在此等管線中或在相關設備中。在本發明之一具體實施例中，將管線30與44以及任何插進之設備使用水蒸氣或電之隨管加熱予以加熱以防止冷凝在管線的內部。另種方式，將管線30與44以及任何插進之設備使用夾套而加熱。絕緣體亦可存在。在此等具體實施例中，將管線和設備維持高於氣體之冷凝溫度和低於大約350℃，較佳在70℃至200℃間。

在本發明之另外具體實施例中，使管線30與44中之氣體通經至少一個熱交換器來升高並維持氣體之溫度高於其冷凝溫度和低於大約350℃。更佳，維持氣體之溫度在自大約70℃至大約200℃之範圍內。

冷凝亦可經由操作氨汽提塔28及其冷凝器而減至最少以致使進入管線30之經純化氣流中水的濃度減至最少。進入管線30之氣流中氨的濃度較佳是大於75%，更佳是大於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(19)

90%且甚至更佳大於95%。

在本發明之另外具體實施例中，使管線44中之氣體通經一個區域46於該處將雜質自氣流中移出。該區域包括第一組件其將膠體粒子和液滴自氣流中分離出及第二組件其將粒狀物質自氣流中分離出。在本發明之一具體實施例中，將兩組件聯合成為一個裝置。述及圖4，在本發明的一具體實施例中，將管線44中之氣體導入一個室中，其中氣流中之向量改變致使經夾帶在氣體中之膠態物料和液滴衝擊內部構造，例如擋板、衝擊板和(如此處所示)管系彎頭以及室之各面。然後在自該室出口前不含膠體和液體之氣體通經顆粒過濾器介質其係在衝射之氣流線以外。在本發明之另外具體實施例中，該區域(在其中，將雜質自氣流中分離出)可包括一或數個旋風器或衝射分離器而自氣流中物理移出液滴和膠態物料，接著使用一或數個過濾器自氣流中移出顆粒。

在另外具體實施例中，將管線30中含氨的氣體通過一或數種下列方法來處理而提供具有降低之胺基甲酸銨(AC)濃度之氣體：

- 使該氣體與一種洗滌溶液接觸而轉化AC成為碳酸鹽，其中洗滌溶液包括一種苛性物料(適當之苛性物料如前述)
- 使該氣體與一種鹼性離子交換樹脂接觸而移除AC
- 使該氣體與一種吸附劑接觸而移除游離CO₂及/或AC
- 冷凝該氣體，使該氣體與犧牲鐵(例如碳鋼篩網)接觸起反應而除去AC，然後充分加熱冷凝液而使氨再汽化

五、發明說明(20)

- 冷凝該氣體，使冷凝液與苛性物料接觸而轉化AC成爲碳酸鹽(適當之苛性物料係如前述)，然後充分加熱冷凝液而使氨再汽化

- 冷凝該氣體，使冷凝液與一個電極接觸而電解式分解AC，然後充分加熱冷凝液而使氨再汽化

- 使該氣體歷經昇高之溫度和壓力，足以轉化AC成爲脬，然後移除該脬。

可將經由管線34自分解器18所通出之至少一部份的弱磷酸一銨溶液經由管線36發送通過溼式氧化單元38以便移除聚合物並轉化此等不需要之物料成爲無害之副產物例如氨、一氧化碳和二氧化碳。

如前述，溼式氧化可在此項技藝中已知之習用條件下予以實施。

雖然本發明已連同本文中之特定具體實施例予以敘述，但是顯然可見：按照前述，許多替代，修正和變更將爲熟習該項技藝者顯然可見。因此，就所附屬之申請專利範圍的要旨和廣泛範圍以內而言，意欲包括所有此等替代和修正在變更中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

自反應器排出液流中回收與再循環氨之方法)

本發明提供自反應器排出物中回收未起反應之氨之新穎方法。此新穎方法包括至少下列步驟：(1)使用第一含水之磷酸銨驟冷溶液將含有氨之反應器排出物驟冷，其中溶液的pH值小於大約3.5，藉以吸收氨而形成較第一溶液較富含銨(NH_4^+)離子之第二含水磷酸銨溶液且實質上不含已溶之 CO_2 ，(2)加熱該第二溶液至升高之溫度來減少所存在之銨離子的數量至存在於第一溶液中之實質上相同含量而藉以產生含氨之蒸氣流，(3)以將反應區的污染減至最少之方式循環含氨之蒸氣流至反應區。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR RECOVERY AND RECYCLE OF AMMONIA FROM A REACTOR EFFLUENT STREAM)

The present invention provides a novel process of recovering unreacted ammonia from a reactor effluent. . This novel process includes at least the following steps: (1) quenching a reactor effluent containing ammonia with a first aqueous ammonium phosphate quench solution, wherein the pH of the solution is less than about 3.5, thereby absorbing ammonia to form a second aqueous ammonium phosphate solution richer in ammonium (NH_4^+) ions than the first solution but substantially free of dissolved CO_2 , (2) heating the second solution to an elevated temperature to reduce the amount of ammonium ions present to substantially the same level present in the first solution and thereby generate a vaporous stream containing ammonia, (3) recycling said vaporous stream containing ammonia to a reaction zone in a manner that minimizes the contamination of the reaction zone.

公告本

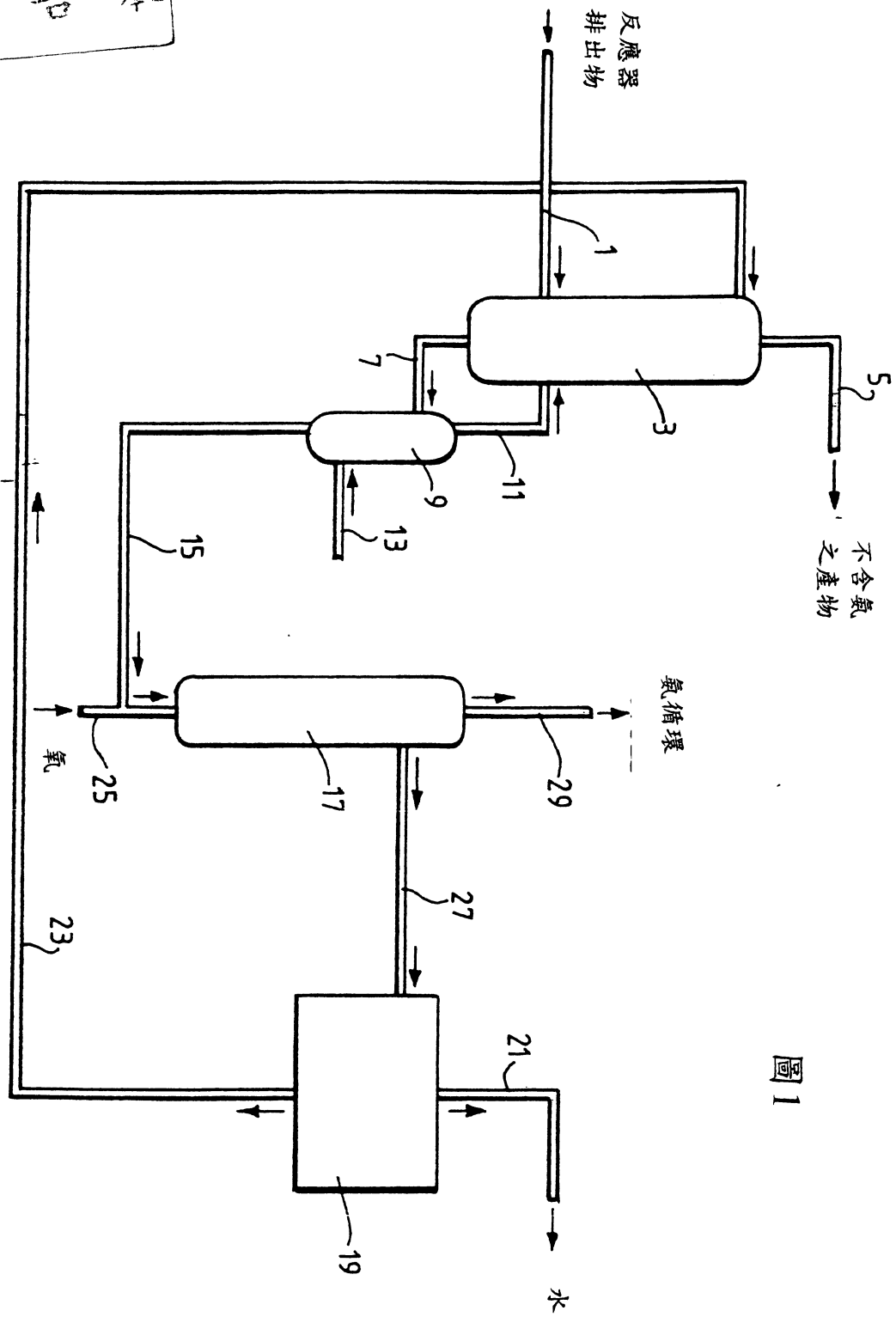


圖 1

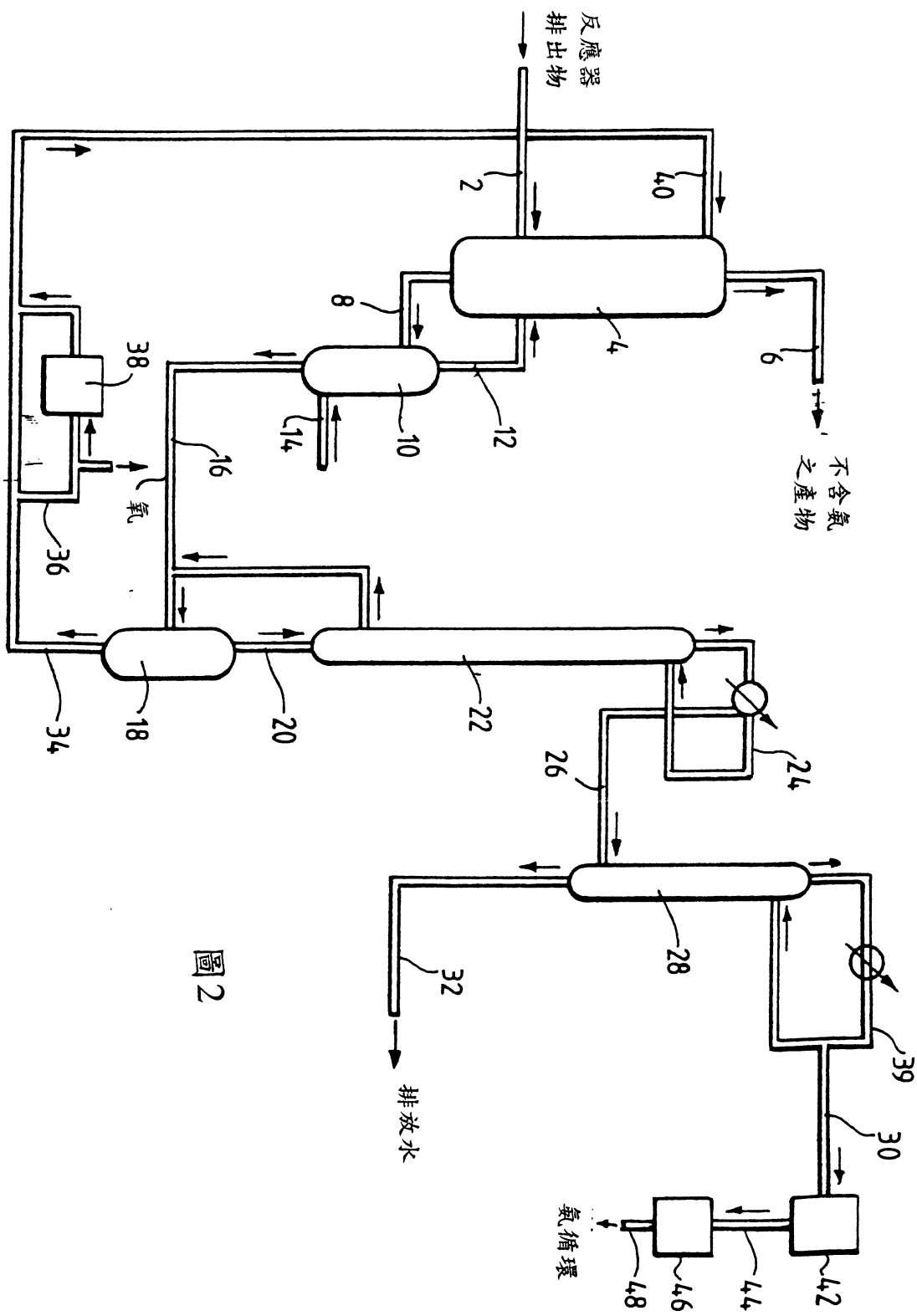


圖 2

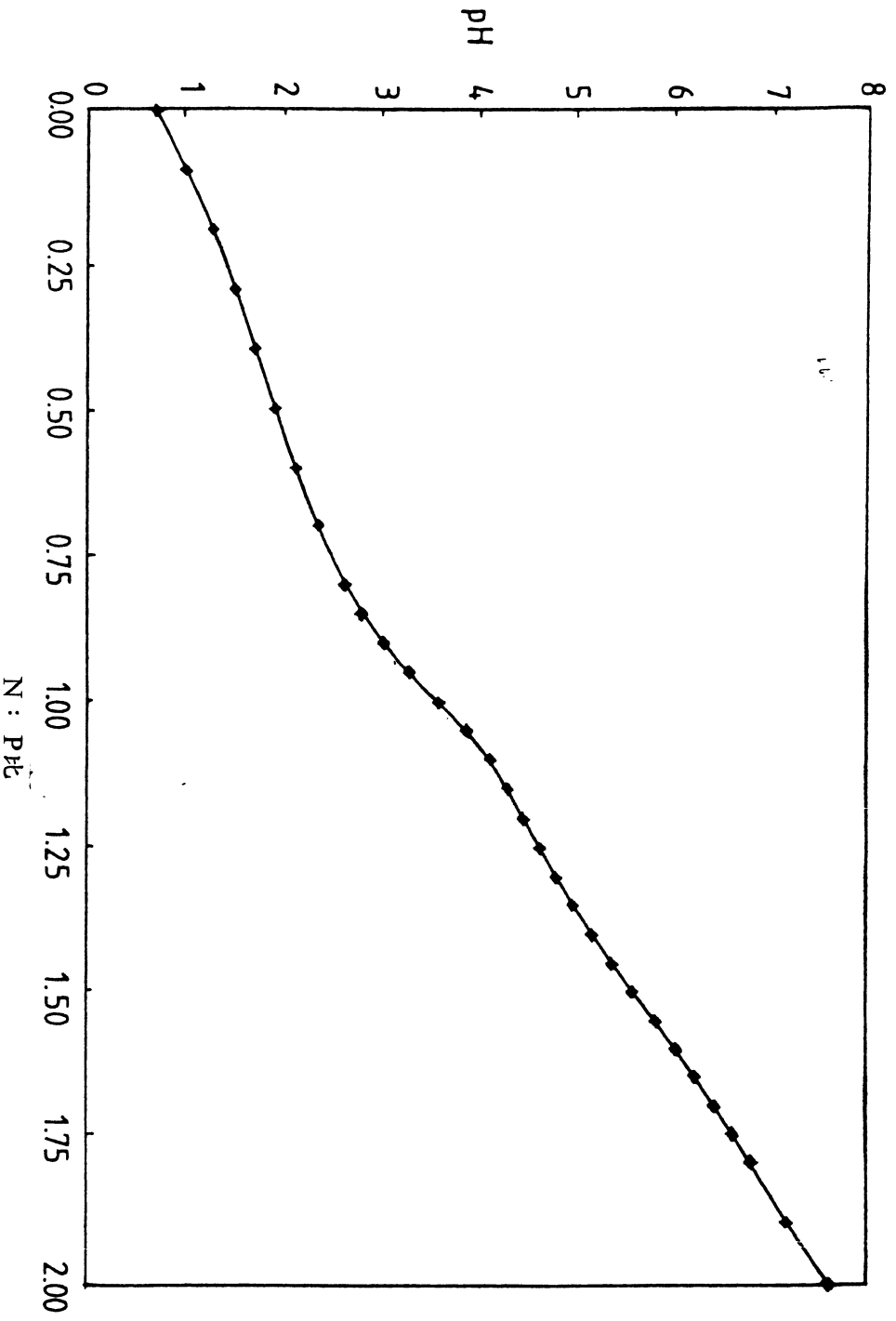


圖 3

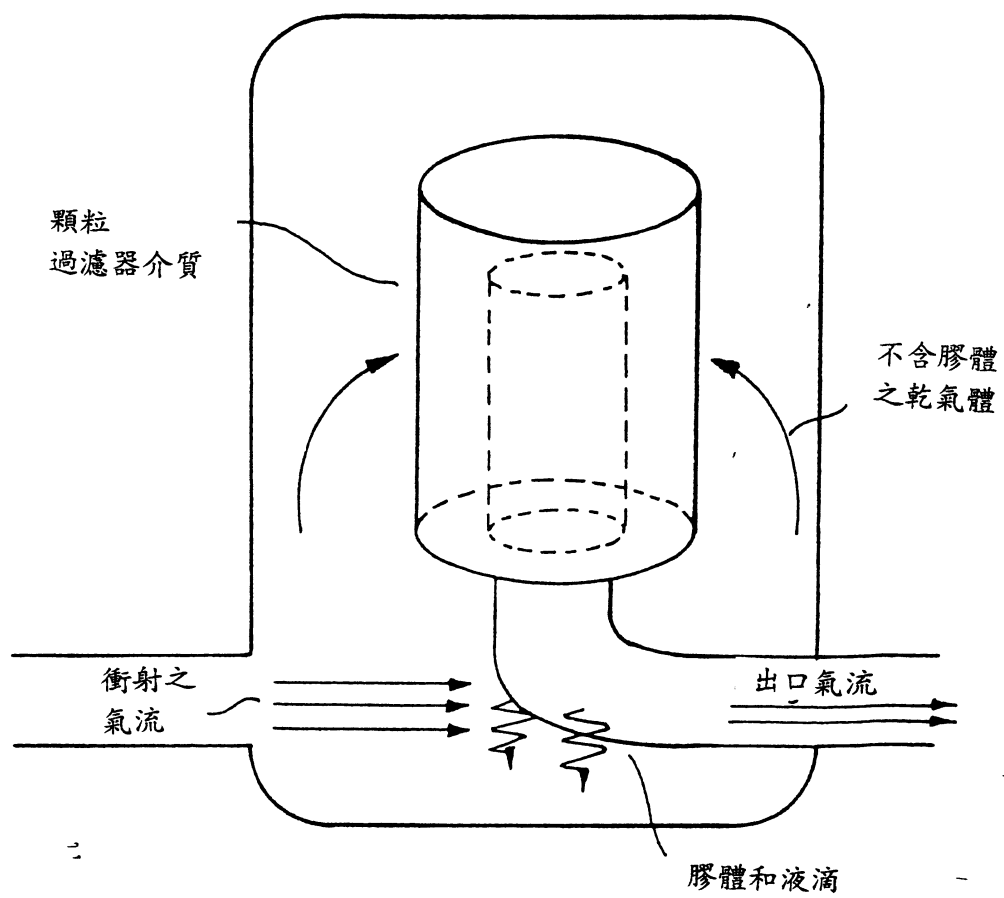
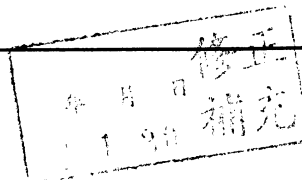


圖4

五、發明說明 (2)



之溫度下自煤氣或煉焦爐中回收氨。

美國專利案第2,797,148和3,718,731等係關於自經使用於產生HCN之處理流中回收氨。回收的方法係使用磷酸銨溶液來「捕獲」氨，然後使用蒸氣汽提而自磷酸銨溶液中再產生氨。一般，該方法係在55℃至90℃間之溫度下，使含氨之氣體與具有pH值為大約6之25重量%至35重量%磷酸銨溶液接觸而操作。此等專利案每一者中之方法揭示：銨離子/磷酸鹽離子比率是至少1.2或更大。

美國專利案第5,895,635中揭示：用於回收或再生經包含在來自一反應區之排出物中的氨，此反應區中，使氨、氧和丙烷/異丁烷起反應而產生丙烯腈/甲基丙烯腈。回收的方法使用磷酸銨驟冷溶液來「捕獲」氨，然後為了分解磷酸銨鹽而使驟冷溶液歷經昇高溫度和壓力而再生磷酸銨驟冷溶液。與將丙烯氨氧化成為丙烯腈比較，所揭示之方法在將丙烷氨氧化方面提供數項優點包括：(1)完全「捕獲」副產物丙烯醛，因此經由將產物整個之損失減至最少而增加產物回收之效率，舉例而言，在該程序的產物分離和回收長列中丙烯醛與HCN的反應，(2)減少驟冷塔底餾份中之TOC(總有機碳量)，(3)使存在於驟冷塔底餾份中之較高百分數的有機物存在作為可汽提/可回收之單體而代替不可回收之廢聚合物及(4)因為較低TOC和聚合物之存在於驟冷塔底餾份溶液中而使用較低嚴格性廢有機物處理(例如溼式氧化)之能加本方法的一個另外所揭示之特徵即：與丙烯氨氧化而製造丙烯腈相關聯之廢液流不同，可將所有廢水

五、發明說明 (12)

反應之氮而不吸收甚多 CO_2 ，產生含有粗製丙烯腈之不含氮產物塔頂餾份液流。將粗製丙烯腈自塔頂經由管線5通入習見之回收和純化段(圖中未示)以便隨後回收商業上純丙烯腈、粗製乙腈和HCN。習見之回收與純化步驟的實例在美國專利案第3,936,360中見到，以引用的方式併入本文中。驟冷塔底餾份經由管線7離開驟冷塔3並進入驟冷汽提器9。將一種汽提氣體，其實質上不含 CO_2 但包括一種循環流(其中包含丙烷，CO和氮的混合物)經由管線13而通入汽提器9中未移除任何殘留揮發性雜質，舉例而言例如，經包含在驟冷塔底餾份中之丙烯腈、乙腈或HCN。(在比較性意義上，使用揮發物係關於經化學結合在磷酸銨溶液中之氮)。另種方式，可將驟冷塔底餾份餵供至汽提器9在其中在低於得以使存在於驟冷塔底餾份中之磷酸二銨分解之溫度下，將彼等加熱以便驅出任何殘留揮發性雜質。將含有此等殘留單體之塔頂汽提器氣體13經由管線11循環回入驟冷塔3中以便更進一步回收有用產物。將經汽提之驟冷塔底餾份自汽提器9經由管線15而通入溼式氧化反應器17中，其中將氧經由管線25通入並(在反應器17中)產生習見之觸媒溼式氧化作用而移除不需要之雜質例如聚合物。另外，將經包含在驟冷汽提器塔底餾份中之磷酸二銨加熱而移除氮並轉化溶液中之磷酸二銨成為磷酸一銨。將一種視需要之苛性物料加至溼式氧化反應器17中來轉化胺基甲酸銨成為一種不溶性碳酸鹽。適當之苛性物料包括NaOH、KOH、MgOH、CaOH等以及其混合物。

五、發明說明 (²¹)圖式元件符號說明符號意義

1, 2, 5, 6, 7, 8, 11

12, 13, 14, 15, 16,

20, 21, 23, 24, 25,

26, 27, 29, 30, 32,

34, 36, 39

40, 44

管線

3

驟冷塔

4

驟冷塔

9, 10, 28

汽提器

17, 38

溼式氧化反應器

18

分解器

19

蒸發器

22

精餾單元

42

壓縮器

六、申請專利範圍

1. 一種自反應器排出液流中回收氨之方法，包括：

使含氨之氣態反應器排出液流在驟冷區中與具有3.5或更低之pH值之第一含水磷酸銨溶液接觸而吸收存在於反應器排出液流中之實質上所有的氨而形成較第一含水磷酸銨溶液富含銨離子第二含水之磷酸銨溶液；

使第二含水磷酸銨溶液與實質上不含CO₂之一種汽提氣體接觸而移除經包含在第二含水磷酸銨溶液中揮發性雜質；

加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度足以減少第二含水磷酸銨溶液中銨離子的數量回至與存在於第一含水磷酸銨溶液中實質上相同含量而藉以產生包括氨和一種水液流之蒸氣流。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量，將一種苛性物料加至溼式氧化反應器中而轉化所形成之任何胺基甲酸銨成為一種不溶性碳酸鹽。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量及其中將包括氨之蒸氣流通過一管線

六、申請專利範圍

- 而循環至反應器中，將反應器之內壁維持在高於蒸氣流的冷凝溫度之溫度下。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量，及其中將包括氨之蒸氣流通過一管線而循環至反應器中，該溼式氧化反應器和管線係由不易受胺基甲酸銨侵蝕之一種材料所構成。
 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量，及其中將包括氨之如此產生之蒸氣流處理而降低其中任何胺基甲酸銨的濃度。
 6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將水液流循環至驟冷區。
 7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中在循環至驟冷區前，使至少一部份的水液流歷經在溼式氧化條件下之溼式氧化反應而自該水液流中移除不需要之雜質。
 8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將含氨之蒸氣流循環至反應器中，使該蒸氣流與苛性物料接觸而轉化任何胺基甲酸銨成為碳酸鹽。
 9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將含氨之蒸氣流通過

六、申請專利範圍

氨純化設備而循環至反應器及其中將氨純化設備的溫度維持在高於蒸氣流的冷凝溫度之溫度下。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將含氨之蒸氣流通過氨純化設備而循環至反應器及其中氨純化設備係由不易受碳酸銨侵蝕之一種材料所構成。
11. 一種自反應器排出液流中回收氨之方法，包括：

使含氨之氣態反應器排出液流在驟冷區中與具有3.5或更低之pH值之第一含水磷酸銨溶液接觸而吸收存在於反應器排出液流中之實質上所有的氨而形成較第一含水磷酸銨溶液富含銨離子之第二含水磷酸銨溶液；

在汽提區中加熱第二含水磷酸銨溶液而移除經包含在該第二含水磷酸銨溶液中之揮發性雜質並形成經汽提之第二磷酸銨溶液；

在分解區中，加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度足以減少第二含水磷酸銨溶液中銨離子的數量回至與存在於第一含水磷酸銨溶液中實質上相同含量而藉以產生包括氨與一種水液流之蒸氣流。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質並降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量，將一種苛性物料加至溼式氧化反應器中而轉化所形成之任何胺基甲酸銨成為一種不溶性碳酸鹽。

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量及其中，將包括氨之蒸氣流通過一管線而循環至反應器中，將反應器之內壁維持在高於蒸氣流的冷凝溫度之溫度下。
14. 如申請專利範圍第11項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中者實質上相同及其中將包括氨之蒸氣流通過一管線而循環至反應器中，該溼式氧化反應器和管線係由不易受胺基甲酸銨侵襲之一種材料所構成。
15. 如申請專利範圍第11項之方法，其中加熱經汽提之第二磷酸銨溶液至升高之溫度係在溼式氧化反應器中在溼式氧化條件下進行而同時自第二磷酸銨水溶液中移除不需要之雜質及降低銨離子濃度至與存在於第一磷酸銨水溶液中實質上相同含量以及其中將包括氨之如此產生之蒸氣流處理而降低其中任何胺基甲酸銨的濃度。
16. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將水液流循環至驟冷區。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中在循環至驟冷區前，使至少一部份的水液流歷經在溼式氧化條件下之溼

六、申請專利範圍

式氧化反應而自該水液流中移除不需要之雜質。

18. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將含氨之蒸氣流循環至反應器中，使該蒸氣流與苛性物料接觸而轉化任何胺基甲酸銨成為碳酸鹽。
19. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將含氨之蒸氣流通過氨純化設備而循環至反應器及其中將氨純化設備的溫度維持在高於蒸氣流的冷凝溫度之溫度下。
20. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將含氨之蒸氣流通過氨純化設備而循環至反應器，及其中，氨純化設備係由不易受碳酸銨侵蝕之一種材料所構成。