

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline PROCESS: Acetone cyanhydrin, prussic acid, hydrogen cyanide

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 05.08.2018

Date: 15.07.2023 Обновлено



Альтернативные технологии производства ацетонциангидрина. Технический обзор.



Обзор технологий производств ацетонциангидрина (АЦГ) был сделан в 2018 году, после этого была выполнена еще одна работа, как исходные данные для базового проекта «Концептуальный анализ. Производство ацетонциангидрина, 40.000 т/год из ацетона и синтез-газа от процесса «Andrussow» без концентрирования HCN» <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-43-new>

1. Введение

Производство ацетонциангидрина (АЦГ) осуществляется по трем принципиально различным вариантам:

Вариант 1. Реакцией конденсации ацетона и синильной кислоты причем, **оба компонента находятся в жидкой фазе**. Процесс проводится при небольшом избыточном давлении, исключая вакуумирование системы и выделения вредных веществ в атмосферу. Температура процесса 298-313°K, мольное соотношение HCN: ацетон 0,7-1,1. Реакция является каталитической и имеет не большой экзотермический эффект (- 45 кДж/мол). В качестве катализаторов используются едкий натр, гидроксид бария, фосфат кальция, амины, а также иные щелочные агенты. Выход целевого продукта составляет 90%, при практически полной конверсии синильной кислоты.

Вариант 2. Реакцией ацетона и раствора цианида натрия в присутствии более сильной минеральной кислоты, чем синильная, например, соляная. Процесс проводится при небольшом избыточном давлении, исключая вакуумирование системы и выделения вредных веществ в атмосферу. Температура процесса 285-295°K, процесс ведется при 25-30% избытке ацетона, который легко регенерируется при дистилляции АЦГ. Реакция имеет средний экзотермический эффект (- 75 кДж/мол). Выход целевого продукта, практически не содержащего воду, составляет 95% по отношению к NaCN.

Вариант 3. Реакцией конденсации ацетона и **цианистого водорода, не выделяемого из синтез-газа**. Процесс проводится под давлением от 0.5 до 10 бар, что определяется способом подачи неочищенного газа и выбором процесса «BMA», или «Andrussow», или «FDE» в реактор синтеза АЦГ. В большинстве случаев процесс проводят при температуре 298-303°K и давлении 0.5-2.5 бар. Реакция является каталитической и имеет экзотермический эффект (- 29 - 42 кДж/мол, что определяется концентрацией цианистого водорода в реакционной смеси). Выход целевого продукта составляет 91.5% для синтеза газа от процесса «Andrussow», при практически полной конверсии цианистого водорода.

2. Применимость и обоснованность способов производства ацетонциангидрина

Производство по **Варианту 1** до не давнего прошлого являлась основным крупнотоннажным способом производства АЦГ и использовался в странах, не ограниченных экологическими рамками на объемы хранения жидкой синильной кислоты. В настоящее время ситуация меняется и процесс синтеза АЦГ жидкофазной конденсацией, как сырья для выпуска полимеров метакрилового ряда уступает место другим процессам <http://rupec.ru/society/blogs/36696/> или <https://makston-engineering.ru/blog-zametki/post/proekty-ne-sbyvshih-sya-nadezhd-pmma>

Работа по **Варианту 2** имеет свою узкую, но востребованную нишу высокочистого АЦГ для санитарии и медицины или иной микротоннажной продукции, например, с использованием сополимеров метакрилатов.

Работа по **Варианту 3** не является процессом «ноу-хау», так как давно и хорошо известен по извлечению цианистого водорода из газов коксохимических производств (содержание HCN в коксовом газе не превышает 2.5%). Принятие жестких норм, ограничивающих хранение жидкой синильной кислоты заставило обратиться к процессу извлечения цианистого водорода из синтез-газа процессов «ВМА» или «Andrussow» или «FDE» без его конденсации и хранения в жидком состоянии.

3. Характеристика технологического процесса по Варианту 3. Материальный баланс

Аппаратурное оформление процесса гетерогенной реакции ацетона (жидкая фаза) и цианистого водорода (газовая фаза) зависит от концентрации HCN в синтез газе, т.е от выбора процесса «ВМА», или «Andrussow», или «FDE», так как:

Процесс «Andrussow» заключается в окислительном аммонолизе метана в присутствии воздуха:



Реакция протекает при 1373 – 1473°K на платино-рениевом катализаторе. В результате реакции получается газовый поток, содержащий 60-65% **HCN по аммиаку.**

Процесс «ВМА» проводится без участия кислорода



Реакция протекает при при 1473-1573°K на платиновом катализаторе на оксиде алюминия. В результате реакции получается газовый поток, содержащий 80-85% **HCN по аммиаку.**

Из-за высокой эндотермичности реакции процесс ВМА имеет меньшее значение для производства HCN по сравнению с процессом Андрусова.

Процесс «FDE» проводится без участия кислорода, а в качестве сырья используется пропан.



Реакция протекает **в отсутствие катализатора** при 1773°K над "кипящим слоем" нефтяного кокса. В результате реакции получается газовый поток, содержащий 85-92% **HCN по аммиаку**.

Технологическое оформление процесса гетерогенной реакции ацетона (жидкая фаза) и цианистого водорода (газовая фаза) применительно к имеющемуся процессу «Andrussow» производится следующим образом. Осушенный синтез газ можно применять, как не очищенный, так и после промывки кислотой, что определяется количеством остаточного аммиака. Аммиак используется, как катализатора реакции, но если его содержание велико и превышает необходимое каталитическое количество, то в дальнейшем это приведет к не нужным, хотя и не значительным потерям на стадии дистилляции и очистки АЦГ.

Реактор синтеза АЦГ низкого давления работает в противоточном режиме, подача синтез газа производится в нижнюю часть реактора под распределительную решетку и насадку, подача ацетона производится сверху. Не прореагировавший цианистый водород, а также инерты и частично испарившийся ацетон выводятся сверху реактора и конденсируются. Конденсат возвращается в процесс, а не сконденсировавшиеся инерты в зависимости от содержания метана имеют различные направления. АЦГ сырец с низа реактора выводится на очистку и ректификацию. Количество рециркулирующего конденсата определяется временем пребывания сырьевой смеси в реакторе, как правило ориентируются на рецикл не превышающий 15% от потока синтез газа.

Реактор синтеза АЦГ высокого давления работает в прямоточном режиме подача сырья осуществляется сверху в низ через верхнюю распределительную решетку. Между верхней и нижней распределительными решетками имеется 2-3 слоя насадки. Не прореагировавший цианистый водород, а также инерты и частично испарившийся ацетон выводятся сверху реактора и конденсируются. Конденсат возвращается в процесс, а не сконденсировавшиеся инерты в зависимости от содержания метана имеют различные направления. АЦГ сырец с низа реактора выводится на очистку и ректификацию. Количество рециркулирующего конденсата определяется временем пребывания сырьевой смеси в реакторе, как правило ориентируются на рецикл не превышающий 10% от потока синтез газа.

Материальный баланс процесса получения АЦГ работающего на синтез газе Андрусова, представлен в таблице.

Материальный баланс процесса синтеза АЦГ без выделения синильной кислоты из синтез газа				Примечание
Сырье	кг/час	т/год	%, масс	Катализатор не более 0.25%, рецикл не более 15% от сырья
Ацетон	2,900	24,070	69.05%	
Синтез газ (на 100% HCN)	1,300	10,790	30.95%	
Итого	4,200	34,860	100.00%	
Продукты реакции				Потери процесса определяются качеством осушки синтез газа
АЦГ	3,843	31,897	91.50%	
Потери процесса реакции	357	2,963	8.50%	
Итого	4,200	34,860	100.00%	