

**AFINA CHEMISTRY BASIC DESIGN S.R.L.**[afinachem.design@gmail.com](mailto:afinachem.design@gmail.com)

MASTER

**Discipline: PROCESS:** phosgene, diphosgene, triphosgene, isocyanate, MDI, TDI, purification of phosgene, carbonyl chloride, hydrogen cyanide, prussic acid, acetone cyanhydrin, sodium cyanide

**Name:** [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)**Sign.****Date:** 25.08.2023

## Фосген и цианистый водород в производстве изоцианатов и цианидов, как «captive production», без конденсации и хранения. Влияние на качество конечной продукции.



Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: [alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:alexander.gadetskiy@inbox.lv)  
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014  
<https://makston-engineering.ru/>

## Содержание

1. Введение.....	.....
2. Фосген «captive production», для изоцианатного проекта TDI или MDI.....	.....
3. Фосген получаемый из трифосгена и дифосгена. Способы очистки.....	.....
4. Безфосгеновые технологии ТДИ и МДИ .....	.....
5. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production», для циангидринов и цианидов щелочных металлов .....	.....
6. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production». Способы очистки сырья.....	.....
7. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production». Способы очистки синтез-газа.....	.....

## Приложения.

Приложение 1. Коммерческие изоцианаты.

Приложение 2. Физические свойства эквивалентов и заменителей фосгена.

## 1. Введение.

Техническое задание предполагало составление, в доступном изложении, подробного экскурса по использованию фосгена в производстве изоцианатов и цианистого водорода (синильной кислоты) в производствах циангидринов и цианидов, как «captive production» или «**пленный**», т.е. без конденсации и хранения.

**1.1** Фосген и цианистый водород (синильная кислота) – типичные высоко реактивные вещества, которые используются в химической промышленности с первых дней. С другой стороны, фосген и синильная кислота несут в себе эмоциональный багаж и являются воплощением зла в результате применения в качестве боевых агентов во время Первой мировой войны.

**1.2** Современные технологии используют фосген для получения изоцианатов, органических карбонатов, пирокарбонатов, карбаматов, диарилкетонов, хлорформиатов, хлорангидридов карбоновых кислот (ацидхлоридов) и карбодиимидов. Получение многих жизненно важных фармацевтических препаратов для трудноизлечимых и неизлечимых болезней невозможно без фосгена. Подробнее по ссылке <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-13new>

**1.3** Современные технологии используют цианистый водород для получения полиметилметакрилата, полиамидов 7, 66, 610, фунгицидов на основе хлортиазинов, цианида натрия, любые нитрилы и аминонитрилы экономически выгодно и технологически проще получать с использованием синильной кислоты. Получение гидантоинов, как родоначальников различных аминокислот, лекарственных препаратов, биоцидов невозможно без цианистого водорода. Подробнее по ссылке <https://makston-engineering.ru/blog-zametki/post/proekty-nesbyvshih-sya-nadezhd-sinilnoe-derevo>

**1.4** Выпуск фосгена и цианистого водорода (синильной кислоты) оценивается 7-8 млн. т/год, по каждому из продуктов, верхняя граница этой оценки очень ненадежна, вероятно, что выпуск, по каждому из них, превышает 10 млн. т/год. Ненадежность оценки обуславливается тем, что фосген и цианистый водород выпускаются, как «captive production», т.е. любая форма хранения исключена, а путь от генерации до потребления исчисляется несколькими метрами.

**1.5** Перевозка цианистого водорода (синильной кислоты), как в газообразном состоянии, так и в жидком виде, запрещена любыми видами транспорта во всем мире.

**1.6** Перевозка фосгена, как в газообразном состоянии, так и в жидком виде, запрещена любыми видами транспорта во всем мире, исключение составляют США и Россия. Производство фосгена на Африканском континенте не известно, как и перевозка.



**1.7** Выпуск «captive production» безусловное движение вперед в отношении охраны труда и промышленной безопасности, сохранение жизни и здоровья безусловные истины.

**1.8** Выпуск «captive production» с исключением конденсации фосгена и цианистого водорода потребовало дополнительной очистки для сохранения качества конечной продукции, а именно:

- не сконденсировавшиеся вещества, оставшиеся в фосгене, не принесут пользы при фосгенировании аминов в производствах МДИ или ТДИ
- не сконденсировавшиеся вещества, оставшиеся в синильной кислоте, не принесут пользы в реакциях с ацетоном или едким натром в производствах ацетонциангидрина или цианида натрия.

Можно заняться перечислением по всем продуктам указанным, п. **1.2** и **1.3**, но принцип и химизм от этого не изменятся.

## **2. Фосген «captive production», для изоцианатного проекта TDI или MDI.**

**2.1** Использование монооксида углерода с чистотой н/м 98% об., **Таблица 1** и хлора с чистотой н/м 99.6% об., **Таблица 2** позволяет получать фосген с чистотой н/м 99.5% об. **Таблица 3.**

Полученный фосген можно направлять в газовой фазе и без какой-либо очистки в реактор фосгенирования аминов **Схема. 1**. На схеме не показано движение потока ПИЦ после реактора фосгенирования на очистку и удаление остатков фосгена и хлороводорода из ПИЦ при его очистке.

Пары фосгена и хлороводорода с верха реактора фосгенирования, а также после отпарки ПИЦ, направляются на адсорбер, орошаемый стандартными растворителями: ортодихлорбензол, моноклорбензол, изомерная смесь дихлорбензолов.

Используются схемы с конденсацией паров фосгена и хлороводорода с последующей подачей в колонну отгонки хлороводорода от фосгена. Фосген с куба колонны возвращается в процесс, как рецикл, а хлороводород на получение 33% соляной кислоты.

Детальное описание процессов фосгенирования при производстве ПИЦ и МДИ, очистка фосгена, использование моноклорбензола в качестве растворителя фосгена представлены в базовых проектах.

Базовый проект «Производство полиизоцианата (ПИЦ) или сырого полимерного МДИ. Непрерывный процесс 40 т.т/год» <https://makston-engineering.ru/bazovyy-proyekt-no41-new>

Базовый проект «Производство МДИ 80.000 т/год. Мономерный МДИ и обогащённый изомерами (2,2+2,4) и 4,4, уретонимин изоцианатная композиция, низко, средне и

высокофункциональный полимерный МДИ» <https://makston-engineering.ru/bazovyy-proyekt-no19-new-2>

Таблица 1.

<p><b>CARBON MONOXIDE</b>  CO Min. 98 % vol.  N2 Max. 1.4 % vol.  CH4 Max. 20 ppm vol.  O2 Max. 0.1 % vol.  H2 Max. 0.4 % vol.  Water Max. 50 ppm vol.</p> <p><b>Remarks</b>  a) Nitrogen is an inert in the phosgene and MDI processes and leaves in the gaseous HCl.  b) Hydrogen forms HCl in the phosgene reactors, which is detrimental to reaction yield.  c) Methane probably reacts with chlorine to form HCl and carbon tetrachloride and other chlorinated methane.  d) Water along with the chlorine and small amounts of HCl in the system results in accelerated corrosion.</p>
--

<p>e) Sum of H2 and equivalent H2 from CRi results in heat generation. Total equivalent H2 shall be less than 0.6 % vol.</p>
--

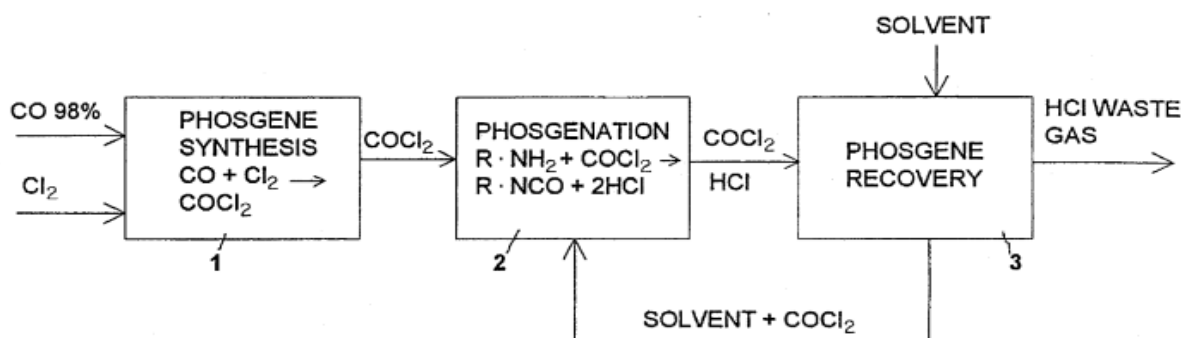
Таблица 2.

<p><b>CHLORINE (LIQUEFIED)</b>  Chlorine Min. 99.6 % vol.  Moisture Max. 40 ppm wt.</p> <p><b>Remarks</b>  Moisture reacts with chlorine and phosgene to form HCl and results in corrosion.</p> <p><b>PRESSURE&amp;TEMPERATURE</b>  The chlorine shall be delivered evaporated at battery limit with a pressure of 1200 kPa a min., sufficiently superheated to eliminate possible condensate formation.</p>
--

Таблица 3.

<p><b>PHOSGENE</b>  Phosgene Min. 99.5% wt.  Carbon dioxide Max. 0.10% wt.  Iron Max. 0.05% wt.  Free Chlorine Max. 0.03% wt.  Acidity (as HCL) Max. 0.04% wt.  Residue on evaporation Max. 0.03% wt.  Sulfur (volatile, e.g. COS or SO2) Max. 0.0039% wt.  Non-volatile Max. 0.0005% wt.  Normally appears as a clear, pale yellow liquid.</p>
---

Схема. 1.



**2.2** Загрязняющие вещества присутствующие в монооксиде углерода азот, диоксид углерода, метан, в таких же концентрациях будут присутствовать и в получаемом фосгене. Присутствие метана недопустимо, так в процессе синтеза фосгена он превращается в четыреххлористый углерод и соляную кислоту.

Качеству хлора не уделяют большого внимания, так как содержание основного вещества 99.6 и 99.8% об. гарантированно. Имеет значение содержанию влаги, так как в ее присутствии происходит гидролиз фосгена. Надлежащая работа секции осушки хлора исключает эту проблему.

Для изоцианатного проекта TDI или MDI инвестиционные затраты и эксплуатационные расходы на производство монооксида углерода очень важны для общей экономии проекта. Именно поэтому модули на производство CO, например, от Lurgi, которая построила больше сотни установок, работали на извлечение CO с чистотой 92% об. и 97.5% об. The partial condensation process offers a CO recovery of approx. 92 %, whereas the liquid methane wash reaches 97.5 %.

При использовании мембран достижимое качество монооксида углерода превышает 99% об. The available CO purity depends on the process selected and the purification technology applied. **Table 4** shows typical CO qualities for three process combinations. Nowadays CO qualities between 99.25% and 99.98% can be achieved.

Таблица 4.

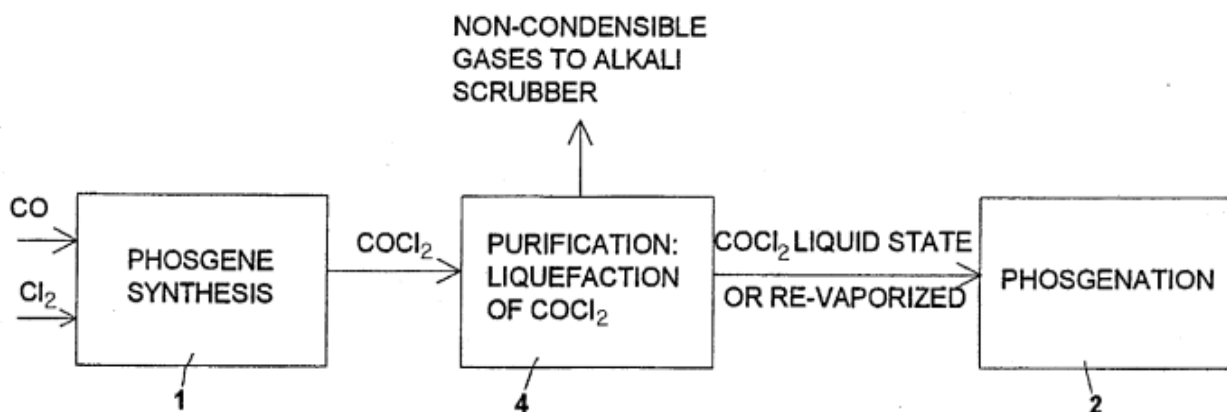
Product composition, Vol.-%	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> <sup>7</sup>
Calcor Standard with low temperature purification	99.98	1 vpm	0	1 vpm	0,015
Calcor Standard with membrane purification	99.47	0.5	0.01	15 vpm	0.01
Calcor Economy with membrane purification	99.25	<10 vpm	0.1	0.003	< 0.01

<sup>7</sup> based on nitrogen free feed. 1% N<sub>2</sub> in natural gas feed results in approx. 0.4% N<sub>2</sub> in the CO product.

Чистота монооксида углерода н/м 98% об., **Таблица 1** или н/м 99.25% об., **Таблица 4** совершенно не требуется если в процесс используется конденсация фосгена, **Схема. 2**.

Использование конденсации позволяет использовать монооксид углерода с чистотой менее 92% об. (45-92% об. не влияет на качество фосгена). Содержания азота и двуокиси углерода не имеют принципиального значения, но количества метана, кислорода, влаги и водорода не должны превышать количеств, **Таблица 1**. При конденсации фосгена испарившиеся абгазы поступают на рассольный конденсатор и далее в скруббер орошаемый 10% раствором едкого натра. Унесенный фосген нейтрализуется, а  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  через свечу выбрасываются в атмосферу, содержание фосгена на свече не превышает сотых долей %.

Схема. 2.



**2.3** До настоящего времени фосген очищался путем конденсации, **Схема. 2** с использованием компримирования и охлаждения и, как указывалось **п. 2.2** содержание CO в пределах 45-92% об., а также инертнов  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  не влияло на качество фосгена.

Расширение выпуска фосгена, как «captive production» или «**ПЛЕННЫЙ**», т.е. без конденсации и хранения, детально рассмотрено в разделе **1. Введение**. Конечно, разрешая перевозки фосгена, **п. 1.6** абсурдно опираться на принципы «captive production», но тенденция сохраняется.

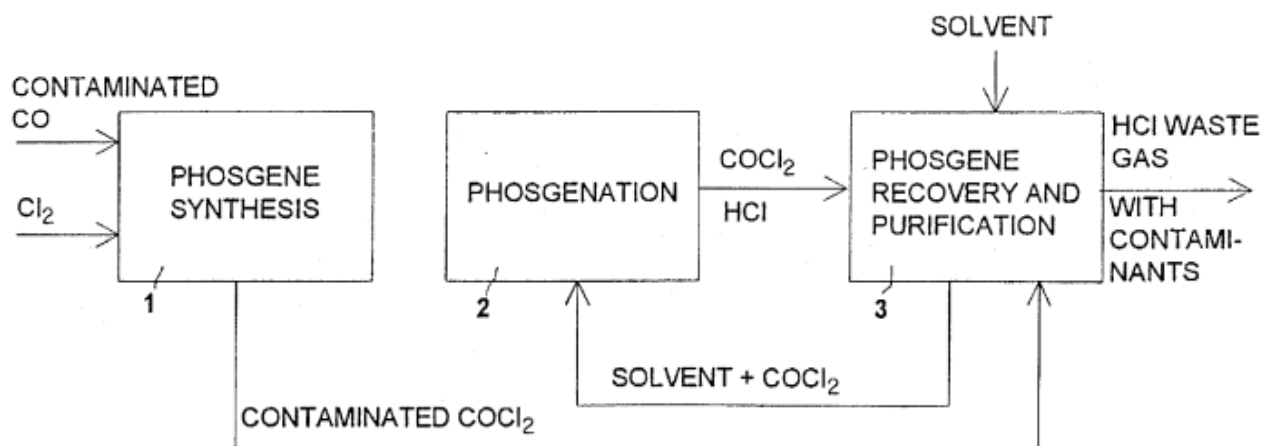
Как указывалось, **п. 2.1** для изоцианатного проекта TDI или MDI использование фосгена без очистки возможно, если монооксид углерод имеет чистоту н/м 98% об.

Для сохранения возможности использования более дешевого монооксида углерода с содержанием CO в пределах 45-92% об., используется, **Схема. 3**.

Свежий фосген и отходящие газы процесса фосгенирования подаются в нижнюю часть абсорбера. Контактные устройства могут быть насадочными или тарельчатыми, причем, тип тарелок не регламентируется. Для орошения используются стандартные

растворители: ортодихлорбензол, моноклорбензол, изомерная смесь дихлорбензолов. Рабочее давление в абсорбере выбирается от 1.2 до 20 бар, температура от +2 до 100°C.

Схема.3.



На схеме не показано движение потока ПИЦ после реактора фосгенирования на очистку и удаление остатков фосгена и хлороводорода из ПИЦ при его очистке.

Используются схемы с конденсацией паров фосгена и хлороводорода с последующей подачей в колонну отгонки хлороводорода от фосгена. Детальное описание, п. 2.1.

### 3. Фосген получаемый из трифосгена и дифосгена. Способы очистки.

**3.1** Использование трифосгена и дифосгена, как аккумуляторов фосгена, обычная практика. Под давлением законодательства, коммерческие перспективы фосгена, вероятно, будут недолгими, необходимость в получении фосгена из дифосгена или трифосгена становится все более актуальной.

**3.2** Трифосген представляет собой твердое кристаллическое вещество с  $T_{пл} = 78-79^\circ\text{C}$  и  $T_{кип} = 205-206^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении (с небольшим разложением).

Дифосген представляет собой бесцветную, тяжелую, подвижную жидкость слегка дымящаяся на воздухе со слабым запахом фосгена.  $T_{пл} = \text{минус } 57^\circ\text{C}$  и  $T_{кип} = 128^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении (с небольшим разложением).

**3.2.1** Дифосген при температурах 300-350°C распадается на две молекулы фосгена. Трифосген при температурах 300-360°C распадается на фосген и дифосген, который распадается на две молекулы фосгена.

**3.2.2** Температура 300-360°C является достаточно высокой, поэтому используются катализаторы, в присутствии которых разложение идет при более низких температурах.

**3.2.3** Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на активированном угле или графите протекает с образованием фосгена в стехиометрии. Но ис-



пользование этого катализатора имеет существенный недостаток, как неконтролируемость с возможным переходом к взрывному характеру, что требует осторожности при ведении процесса. Побочные продукты, диоксид углерода и четыреххлористый углерод почти полностью отсутствуют, а также исключен унос дифосгена с получаемым фосгеном.

**3.2.4** Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на хлоридах металлов: Al, Fe, Zn, Cu, Ag, Sb протекает контролируемо. Выход фосгена, в зависимости от используемой соли варьирует от 30% до 85%. Побочными продуктами являются двуокись углерода и четыреххлористый углерод, хлороформ и дихлорэтан количество которых достигает 70%. Наибольший выход фосгена при использовании хлорного железа.

**3.2.5** Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена с использованием: пиридина, винилпиридина, фенантридина, фталоцианина, Ме-фталоцианины (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), хинолина, N,N-диметиламинометилполистирола, третичных аминов, протекает контролируемо. Температура процесса 80-150°C, концентрация катализатора **////** мол% в расчете на количество дифосгена или трифосгена. Недостатком процесса является унос дифосгена **до 1.7-3.0%** вместе с образовавшимся фосгеном.

**3.2.6** Примесь дифосгена в фосгене недопустима в большинстве процессов фосгенирования, так как образующиеся побочные продукты разлагаются при температуре и смещают равновесие в образовании конечного продукта. Исключением не является получение полиизоцианата (ПИЦ) фосгенированием диаминодифенилметана (DADPM), что явилось причиной неудачи при реализации пилотного проекта получения МДИ (ПИЦ) в синтезе с трифосгеном <https://makston-engineering.ru/prezentaciya-no7.12> «Проект ФЦП. Разработка импортозамещающей технологии получения МДИ для ПАО "Сибур". Патент на процесс, Дашкин Р.Р.»

**3.2.7** Очистка получаемого фосгена от дифосгена, при каталитическом разложении трифосгена или дифосгена осуществляется с использованием двухстадийного процесса жидкофазного разложения и газофазного разложения.

На первой стадии дифосген или трифосген подаются в реактор с мешалкой заполненный жидким инертным растворителем **(//////////)**, параметры процесса, катализаторы, **п.3.1.5.**

На второй стадии пары фосгена содержащие дифосген до 3%, с верха реактора подаются в нижнюю часть насадочной колонны заполненную кольцами Рашига и катализатором – активированный уголь, или углеволокно, или графитовые кольца. Температура процесса **//////////°C**, концентрация катализатора **//////////%** масс. в расчете на количество подаваемого фосгена. Низкие концентрации дифосгена в фосгене и катализатора в инерте не дает возможности протеканию неконтролируемой реакции.

**3.2.8** Процесс каталитического разложения дифосгена или трифосгена на активированном угле или графите протекает с образованием фосгена в стехиометрии, исключен унос дифосгена, т.е. процесс является максимально эффективным, но является чрезвычайно экзотермическим, что может привести к взрывному характеру, **п.3.1.3**.

Использование трубчатых реакторов, трубки которых заполнены активированным углем или графитом и шариками инертных, а в межтрубном пространстве циркулирует высокотемпературный теплоноситель для снятия тепла реакции, позволяет безопасно проводить каталитическое разложение дифосгена или трифосгена на углеродных катализаторах. Технология внесена под не разглашаемую информацию, закрытую патентным правом и лицензией на процесс, а также ноу-хау на оборудование.

Создание лицензионных технологических реплик обычная практика и законный способ доступа к технологиям, но его реализация требует участия грамотных процесс-инженеров, компетентных поставщиков и консультантов. Формальным, но необходимым условием является наличие подобной установки в стране, совершенно не важно, как она работала, главное, что процесс имел отечественную разработку.

Исходная документация, как существовавшего производства, так и современных объектов аналогов обрабатывается грамотными процесс-инженерами, используется инжиниринговый опыт, практики и знания компетентных поставщиков и консультантов для объектов с близкими процессами.

Разработанная документация является основанием для патентования и после этого открывается **собственная лицензия на процесс**.

**3.2.9** Технологии получения дифосгена и трифосгена являются давно и хорошо изученными, поэтому не имеют обоснованных лицензионных ограничений, а также имелись отечественные промышленные процессы.

**3.2.9.1** Сравнение себестоимости получения фосгена из дифосгена который в свою очередь получается из метилформиата с классической технологией синтеза фосгена из оксида углерода и хлора, позволит оценить преимущества или недостатки.

**3.2.9.2** Сравнение себестоимости получения фосгена из трифосгена который в свою очередь получается из диметилкарбоната с классической технологией синтеза фосгена из оксида углерода и хлора, позволит оценить преимущества или недостатки.

Несколько лет назад, в одной из публикаций звучало: «замена газообразного фосгена на жидкий дифосген или твердый трифосген является оправданной, хотя бы потому, что с жидкостями и твердыми веществами работать легче чем с газами, но развитие этих процессов маловероятно, в связи с неизбежно более высокими производственными затратами на выпуск дифосгена и трифосгена по сравнению с фосгеном».

И все же мы рекомендуем выполнить сравнение указанное, п. 3.2.9.1 и 3.2.9.2.

#### 4. Безфосгеновые технологии ТДИ и МДИ.

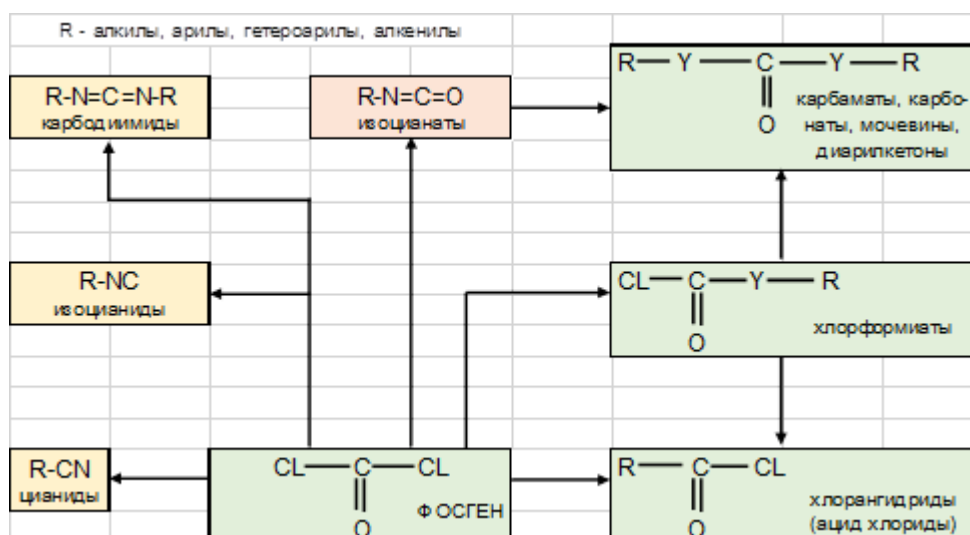
Безфосгеновые процессы получения изоцианатов подразумевают **полное отсутствие фосгена, в том числе, как мгновенного продукта реакции**, который не выходит за пределы реактора. Примером якобы безфосгеновой технологии, но по факту, в реакторе фосген образуется, может являться <https://makston-engineering.ru/prezentaciya-no7.12>

На безфосгеновое производство МДИ и ТДИ имеется несколько базовых проектов <https://makston-engineering.ru/inzhenernyj-servis/post/arhiv-bazovyh-proektov> п. 6.3 и п. 6.4, но промышленные примеры реализации нам не известны. Для базового проекта, п. 6.4 выполнялся технологический аудит <https://makston-engineering.ru/27-audit-tehnologii-proizvodstvo-toluidiizocianata-tdi-na-osnove-bez-fosgenovyh-tehnologii> в котором отражены все преимущества и недостатки относительно классического способа получения.

Многочисленные публикации и патентные исследования, за более чем пятидесятилетний период, только подтверждают факт отсутствия альтернативного пути для МДИ и ТДИ, который бы позволял избежать использование фосгена и был коммерциализирован.

Альтернатив по замене фосгена в процессах фосгенирования, и не только в отношении МДИ и ТДИ, более чем достаточно, **Приложение 2** содержит более полусотни эквивалентов и заменителей фосгена, которые так или иначе встраиваются в уравнения синтеза, что и позволяет получать группы продуктов, **Схема 4**.

Схема 4.



Никто не обещает, что синтез с эрзацами фосгена будет дешевле синтеза с фосгеном или эрзацы фосгена будут более безопасны чем фосген. Одним из катастрофических примеров является утечка с завода Union Carbide в г. Бхопал, Индия при аварии в пол-

ночь 2-3 декабря 1984 года, с той поры **никогда и нигде не пытались заменить фосген на метилизоцианат.**

## **5. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production», для циангидринов и цианидов щелочных металлов.**

**5.1** Хранение жидкой синильной кислоты, в отличие от фосгена, доставляет значительное количество проблем, как связанных с техникой безопасности, так и технологических, которые обусловлены полимеризацией кислоты.

**5.2** Полимеризация синильной кислоты является экзотермической, что способствует испарению кислоты, сопровождается выделением газов (аммиака и монооксида углерода), что приводит к повышению давления и взрыву.

**5.3** Полимеризация синильной кислоты носит автокаталитический характер, т.е. появление продуктов распада ускоряют процесс разложения с переходом во взрывную фазу.

**5.4** Основными веществами способствующими **полимеризации безводной** синильной кислоты являются:

- вода, ее содержание не должно превышать 3-4% масс., иначе кислота становится опасной для хранения и транспортировки
- аммиак, активность его значительно выше чем у воды и процесс разложения кислоты протекает очень быстро. Аналогичное действие имеет цианистый аммоний
- гидроксиды натрия и калия, а также цианиды натрия и калия.

**5.5** Подобный набор инициаторов полимеризации, являющихся или сырьем для синтеза или продуктом синтеза синильной кислоты, не внушали оптимизма, поэтому стабилизирующие агенты разрабатывались с большим вниманием:

- стабилизация с помощью веществ кислого характера
- стабилизация с помощью металлических порошков
- стабилизация с помощью адсорбентов

И тем не менее, не всегда, строгий контроль при производстве и хранении, а также применение стабилизирующих агентов позволяет избежать экзотермической полимеризации HCN с плохими последствиями.

## **6. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production». Способы очистки сырья.**



**6.1** При передаче в последующие процессы синтез-газа содержащего HCN, примеси в синтез-газе не должны нарушать качество продукции. Согласно ТЗ в качестве конечной продукции были определены – цианид натрия и ацетонциангидрин.

**6.2** Промышленных способов получения синтез-газа, содержащего HCN, достаточно много, некоторые из них согласно ТЗ:

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

$2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$  В результате реакции получается газовый поток, содержащий 60-65% **HCN по аммиаку**.

**6.2.2 Процесс «BMA»** (Degussa) проводится без участия кислорода

$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{HCN} + 3\text{H}_2$  В результате реакции получается газовый поток, содержащий 80-85% **HCN по аммиаку**.

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

$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{NH}_3 = 3\text{HCN} + 7\text{H}_2$  В результате реакции получается газовый поток, содержащий 85-92% **HCN по аммиаку**

Более подробная информация по ссылкам

- Альтернативные технологии производства ацетонциангидрина. Технический обзор <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-73>

- 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>

**6.3** Воздух, воздух насыщенный кислородом, кислород. Разработчики технологий, **п.6.2** всегда указывают однозначные способы очистки. Наличие в воздухе кислых газов должно быть исключено.

**6.4** Аммиак. При требованиях к качеству н/м 99.6% масс., для марки Б обращается внимание на «прочие» количество которых лимитируется от 10 до 30 ppm, а также на воду и масло. При требованиях к качеству н/м 99.9 масс., для марки А ни каких иных требований не предъявляется. Марки А и Б это стандартное промышленное качество. Способы очистки аммиака не предусматриваются.

**6.5** Метан (природный газ). Содержание серы регламентируется до 20 ppm для исключения отравления катализатора, поэтому эксплуатант заинтересован в очистке газа от серы гораздо больше чем разработчик технологии. Способы очистки от серы стандартные, как и в производстве водорода и иных процессах, где используется метан и катализаторы платиновой группы.

Содержания  $C_2-C_4$  регламентируется от н/б 1.0% масс., до н/б 10% масс. Соответственно метан регламентируется от н/м 98% масс., до н/м 90% масс. Именно по содержанию углеводородов более тяжелых чем метан и существуют постоянные разногласия между разработчиком процесса и эксплуатацией.

**6.6** Достаточно часто при недоработанных технологиях, разработчик (лицензиар) относит все возникающие проблемы с качеством готовой продукции на расхождения содержаний  $C_1$ ,  $C_2-C_4$  в природном газе, задаваемом по контракте и фактическими.

**6.7** Исключение  $C_2-C_4$  из состава поступающего сырьевого газа, имеет достаточно простое и не очень затратное решение – это короткоцикловая адсорбция PSA, которая уберет этан, пропан, бутан, а заодно и двуокись углерода. К сожалению, после понесенных затрат заказчик не всегда получает надлежащее качество готовой продукции, значит причина была не в этом.

**6.8** Практика эксплуатации показывает, что примеси высших гомологов, как этан, пропан или непредельные углеводороды, как этилен и пропилен в количествах до 4% масс. не оказывают заметного влияния на процесс, если в процессе выполняются **компенсирующие технологические мероприятия**, т.е. регулирование соотношения реагирующих компонентов в зависимости от состава углеводородной смеси.

**6.8.1** Прописные истины. Метан и аммиак берут в стехиометрическом соотношении с небольшим избытком метана, если хотят более полно использовать аммиак. Оптимальные условия использования аммиака: 60% превращаются в HCN, 10% превращаются в азот и **около 30% остаются неизменными**. Кислород или воздух берут с небольшим избытком, около 10% относительно стехиометрии.

**6.8.2** Не прописные истины. При наличии в углеводородной смеси высших углеводородов необходимо увеличить количество кислорода до появления в синтез-газе **начала повышения  $CO_2$  и появления окиси азота NO**, который обычно не определяют в синтез-газе. При появлении **NO** подачу кислорода немного снижают, до исчезновения в синтез-газе окиси азота по результатам анализов.

Приведенная операция позволяет работать с сырьевой углеводородной смесью содержащей до 10%  $C_2-C_4$  и при этом соблюдать показатели качества готовой продукции, если выполняются и условия изложенные, **Раздел 7**.

**6.9** Разработчики (лицензиары) технологии, конечно же знают об этих особенностях процесса, как по расчетам в симуляциях, так и по анализу работы производств. В базовом проекте, как правило, не прописывается регулирование при различных параметрах сырья и возможности этого не афишируются, потому что разработчик всегда может предложить выпустить еще один базовый проект на другой состав сырья.

Разработчики (лицензиары) технологии, выдают параметры режима для узкого интервала по содержанию метана в сырьевом газе, а не предлагают возможности регулирования, например, в руководстве по эксплуатации. Проблемы переходят на Заказчика, который вынужден выбирать варианты: приобретать очистку газа, или работать на неполную мощность, или выпускать готовую продукцию на пределе допустимого качества.

Как правило, технологический персонал Заказчика, рано или поздно, достигает понимания регулирования и все дальнейшие вопросы по технологической компенсации повышенных содержаний  $C_2-C_4$  в природном газе решает самостоятельно, т.е. без участия разработчиков (лицензиаров) процесса.

## **6. Цианистый водород (синильная кислота) «captive production». Способы очистки синтез-газа.**

**7.1** Очистка синтез-газа имеет свои особенности в зависимости от направления его дальнейшего применения, но во всех случаях удаление аммиака, является первостепенной задачей. Получаемый синтез-газ содержит до 30% непрореагировавшего аммиака от количества аммиака подаваемого на синтез, п. 6.8.1.

**7.2** Принципиальная схема очистки синтез-газа от аммиака выглядит следующим образом. Синтез-газ после охлаждения, н/б 40°C подается в скруббер орошаемый 50% раствором моноаммоний фосфата. При поглощении аммиака моноаммоний фосфат переходит в диаммоний фосфат.

Синтез-газ скруббера отправляется на дальнейшие стадии процесса, качество удаления аммиака, н/м 95%.

Диаммоний фосфат подается в стриппер, продуваемый перегретым водяным паром и разлагается под действием температуры на моноаммоний фосфат и аммиак. Аммиак возвращается в начало процесса на синтез HCN.

**7.3** Удаление диоксида и монооксида углерода из синтез-газа не производится.

**7.3.1** При производстве цианида натрия, где примесь карбонатов и формиатов не должна превышать 1% для  $Na_2CO_3$  и 0.5% NaCOOH используют способность кристаллизации карбоната натрия ранее чем цианида натрия.

**7.3.2** Решение предложенное и используемое DuPont позволяет снижать содержание  $Na_2CO_3$  в готовой продукции с 1.64% до 0.6% масс., но возможно снижение до 0.3% масс., т.е. удаляется 80% от поступившего карбоната натрия.

**7.3.3** Аппаратурное оформление для снижения концентрации карбоната натрия, выглядит следующим образом. Раствор цианида натрия после абсорбера HCN **/// часа.**