

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010140591/04, 05.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.03.2008 US 12/074,775

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2012 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6084121 A, 04.07.2000. US 3185636 A,
25.05.1965. US 6296739 B1, 02.10.2001. US
6355828 B1, 12.03.2002. RU 2263108 C1,
27.10.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 05.10.2010(86) Заявка РСТ:
US 2009/036111 (05.03.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/111605 (11.09.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БАСХАМ Брент И. (US),
СТИМЕК Ричард Т. (US)

(73) Патентообладатель(и):

Е.И. ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
КОМПАНИ (US)(54) УЛУЧШЕННЫЙ СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И
ЦИАНОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу совместного получения акрилонитрила и циановодорода путем обработки объединенного потока, получаемого объединением потока акрилонитрильного продукта и потока, содержащего циановодород, где указанные потоки получают параллельно в отдельных реакторных системах. Способ включает стадии (а)-(е). На стадии (а) осуществляют получение акрилонитрила и предоставление

потока акрилонитрильного продукта. На стадии (b) осуществляют получение циановодорода и предоставление потока, содержащего циановодород. На стадии (с) объединяют поток, содержащий циановодород, с потоком акрилонитрильного продукта в абсорбционной колонне с водой с получением объединенного потока продукта, имеющего соотношение потока акрилонитрильного продукта к потоку, содержащему циановодород, около 9 к 1 или меньше. На стадии (d) осуществляют обработку

объединенного потока продукта последовательно в регенерационной колонне, декантаторе, имеющем водный слой и органический слой, и колонне для разделения головных фракций, где pH контролируют добавлением кислоты до pH 7,0 или меньше в абсорбционной колонне и регенерационной колонне и до pH меньше 4,5 в декантаторе и колонне для разделения головных фракций. На стадии (е) осуществляют отделение потока неочищенного HCN от потока неочищенного

акрилонитрила в колонне для разделения головных фракций, обработку потока неочищенного HCN в колонне для дистилляции HCN и обработку потока неочищенного акрилонитрила в сушильной колонне. При этом pH в колонне для дистилляции HCN поддерживают меньше 4,5, а температура в декантаторе составляет меньше 50°C. Способ позволяет увеличить выработку циановодорода и предотвратить его полимеризацию. 7 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 пр.

RU 2 4 9 4 0 9 2 C 2

RU 2 4 9 4 0 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 253/34 (2006.01)*C07C 255/08* (2006.01)*C01C 3/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010140591/04, 05.03.2009**(24) Effective date for property rights:
05.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
05.03.2008 US 12/074,775(43) Application published: **10.04.2012 Bull. 10**(45) Date of publication: **27.09.2013 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **05.10.2010**(86) PCT application:
US 2009/036111 (05.03.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/111605 (11.09.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**BASKhAM Brent I. (US),
STIMEK Richard T. (US)**

(73) Proprietor(s):

**E.I. DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI
(US)****(54) IMPROVED METHOD FOR COMBINED PRODUCTION OF ACRYLONITRILE AND HYDROGEN CYANIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for combined production of acrylonitrile and hydrogen cyanide by treating a combined stream obtained by combining an acrylonitrile product stream and a stream containing hydrogen cyanide, where said streams are obtained concurrently in separate reactor systems. The method comprises steps (a) to (e). Step (a) involves obtaining acrylonitrile and providing an acrylonitrile product stream. Step (b) involves obtaining hydrogen cyanide and providing a stream containing hydrogen cyanide. Step (c) involves combining the stream containing hydrogen cyanide and the acrylonitrile product stream in an absorption column with water to obtain a combined product stream having the ratio of the acrylonitrile product stream to the stream containing hydrogen cyanide of about 9 to 1 or less. Step (d) involves treatment of

the combined product stream successively in a recovery column, a decantation tank having an aqueous layer and an organic layer, and a column for separating head fractions, where pH is controlled by adding an acid to pH 7.0 or lower in the absorption column and the recovery column and to pH below 4.5 in the decantation tank and the column for separating head fractions. Step (e) involves separating the stream of crude HCN from the stream of crude acrylonitrile in the column for separating head fractions, treating the stream of crude HCN in a column for distilling HCN and treating the stream of crude acrylonitrile in a drying column. The pH in the column for distilling HCN is kept below 4.5, and temperature in the decantation tank is below 50°C.

EFFECT: method increases output of hydrogen cyanide and prevents polymerisation thereof.

8 cl, 1 dwg, 2 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу совместного производства акрилонитрила и циановодорода с улучшенным контролем и эффективностью.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Акрилонитрил (ACRN) является важным мономером для синтеза различных полимеров, включая акриловые волокна, синтетические резины, нейлоны, и является исходным материалом для акриловых кислот и акриламида. Способы приготовления акрилонитрила хорошо известны и включают так называемый “метод Sohio”, в котором пропилен/пропан реагируют с аммиаком и кислородом (воздух) над катализатором при повышенных температурах (“аммоксидирование”). Циановодород (HCN) и ацетонитрил (CH_3CN) получаются в виде побочных продуктов.

HCN является ценным побочным продуктом из-за его обширных применений в качестве исходного материала или в качестве промежуточного соединения. HCN используют, например, как исходный материал для синтеза различных полимеров, включая полиамиды, и химикатов. HCN является исходным материалом для цианидов металлов, включая натрия цианид и калия цианид, два соединения, важных в металлургии для восстановления золота и отверждения стали.

Эту методику, общеизвестную как “впрыскивание метанола”, можно использовать для повышения выхода HCN в методе Sohio. Впрыскивание метанола включает добавление газообразного метанола в акрилонитрильный реактор или подачу в реактор для повышения получения HCN. Традиционный метод Sohio вырабатывает соотношение акрилонитрила к HCN около 9 к 1, тогда как применяя впрыскивание метанола, это соотношение может снизиться до 8 к 1. На типичном заводе применение впрыскивания метанола может дать повышение около 10 миллионов фунтов HCN в год с совместным получением от около 360 до 400 миллионов фунтов акрилонитрила в год.

Впрыскивание метанола имеет несколько недостатков. Из-за нагрузки на систему общий выход акрилонитрила может быть снижен на 5%. Метанол снижает содержание пропилена в реакторе, что приводит к меньшей выработке акрилонитрила. Большое количество тепла, высвобождаемое на поверхности катализатора, поскольку метанол вступает в реакцию, приводит к дезактивации катализатора, что влечет более частую замену катализатора. Метанол также может реагировать с аммоксидированием промежуточных соединений до формирования реактивных промежуточных соединений, которые могут привести к образованию полимера и засорению в оборудовании далее по потоку.

Метанол также реагирует с кислородом в системе, потребляя этот реагент и формируя нежелательные побочные продукты, такие как оксиды углерода.

Менее очевидными недостатками способа впрыскивания метанола являются повышенная стоимость оборудования и энергии из-за необходимости превращать метан в метанол. Метанол обычно получают с помощью реакции метана с паром при высоких температурах и давлениях над медным катализатором, производя монооксид углерода и водород, общеизвестный как “синтетический газ” или “синтез-газ”. Затем синтез-газ подвергают высокотемпературной реакции присоединения с получением метанола. Желательно избегать низких производительностей промежуточной стадии превращения метана в метанол по мере увеличения производства HCN в ACRN реакционной системе.

Другие спирты и кетоны добавляли для увеличения производства HCN в акрилонитрильном способе. Несмотря на то, что такие способы повышают

соотношение HCN к ACRN, общие фунты акрилонитрила снижаются, и добавление дополнительных спиртов и кетонов в реактор далее ускоряет дезактивацию катализатора.

5 HCN является высокотоксичным и горючим газом. При высоких концентрациях повышается риск выхода из-под контроля экзотермической реакции из-за полимеризации и разложения, что является потенциально взрывоопасной ситуацией. Поэтому крайне важно в любом способе, который применяет и/или
10 вырабатывает HCN, чтобы безопасность была наивысшим приоритетом. Таким образом, когда увеличивается концентрация HCN в способе, необходима крайняя осторожность для обеспечения безопасного функционирования способа.

15 Высокие концентрации HCN в акрилонитрильных системах являются относительно нестабильными, и твердый полимерный HCN может формироваться в колонне для разделения головных фракций, снижая давление в колонне. Колонна для разделения головных фракций представляет собой дистилляционную колонну, в которой
20 разделяются HCN и ACRN. Перепад давления повышает температуру в колонне, далее способствуя полимеризации HCN. Твердые продукты полимеризации закупоривают оборудование, такое как системы сброса, клапаны, инструменты и трубы, что, в свою очередь, повышает риск, связанный с HCN.

Простои, связанные с очисткой от твердого полимерного HCN и оборудования
25 далее по потоку, увеличиваются при высокой концентрации HCN в акрилонитрильных системах и приводят к существенным затратам и потерям получения ACRN и HCN. В патентах США №6296739 и 6793776 Godbole раскрывает способы снижения риска полимеризации HCN на основе снижения количества водного слоя в колонне для
30 разделения головных фракций. Способы по Godbole включают увеличение коэффициента противотока HCN к ACRN путем добавления рециркулированного или чистого HCN в колонну для разделения головных фракций для снижения вероятности формирования полимера, среди прочих. Распространенной практикой является
снижение давления в колонне, что, таким образом, понижает температуру в колонне.

35 Сохраняется необходимость в совместном получении акрилонитрила и HCN, где соотношение ACRN и HCN меньше, чем предусмотрено в традиционном методе Sohio. Кроме того, желательна возможность изменения этого соотношения. Кроме того, желательно, однако, избегать любых отрицательных воздействий на акрилонитрильный способ, таких как дезактивация катализатора, и на последующие
40 стадии операций восстановления и очистки. Кроме того, желательно иметь эффективное преобразование метана в HCN или, по меньшей мере, избегать затрат на оборудование и энергию при производстве метанола. Кроме того, желательно поддерживать эффективность потребления кислорода и свести к минимуму
45 формирование нежелательных побочных продуктов. Кроме того, желательно применять существующее оборудование для восстановления и очистки акрилонитрила. Кроме того, особо важно, чтобы любое повышение концентрации HCN было выполнено безопасным образом. Данное изобретение
отвечает этим требованиям.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

50 Данное изобретение представляет собой способ совместного производства акрилонитрила и циановодорода, при котором (а) поток, содержащий циановодород и акрилонитрил, образующиеся в реакторе, объединяют в абсорбционной колонне с водой с получением объединенного потока продукта, имеющего соотношение акрилонитрила к циановодороду около 9 к 1 или меньше; и (b) объединенный поток

продукта последовательно обрабатывают в регенерационной колонне, декантаторе, имеющем водный слой и органический слой, и колонне для разделения головных фракций, где pH контролируют добавлением кислоты до pH 7,0 или меньше в абсорбционной колонне и регенерационной колонне, и до pH меньше 4,5 в декантаторе и колонне для разделения головных фракций. Соотношение акрилонитрила к циановодороду в объединенном потоке продукта составляет, как правило, от 2 к 1 до 9 к 1 и может составлять от 2 к 1 до 5 к 1. Поток, включающий циановодород, можно легко обеспечить как поток циановодородного продукта из реактора синтеза циановодорода.

Таким образом, представлен способ восстановления и очистки циановодорода и акрилонитрила, которым восстанавливают большие количества циановодорода относительно традиционного акрилонитрильного метода Sohio. Относительное соотношение акрилонитрила к циановодороду можно контролировать путем контролирования нормы подачи потока, включающего циановодород, в процесс.

По сути, по данному изобретению акрилонитрильный способ и циановодородный способ могут функционировать параллельно, и потоки продукта из отдельных способов объединяются в одну операцию восстановления/очистки. При относительно высоких концентрациях циановодорода в способе HCN полимеризация в значительной степени предотвращается и способ функционирует безопасно. Кроме того, добавленный HCN в способе можно просто объединять с потоком ACRN продукта для восстановления и очистки, без потребности в отдельной системе очистки.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фиг.1 представляет собой блок-схему способа данного изобретения.

ДЕТАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В данном документе представлен способ совместного получения циановодорода и акрилонитрила из отдельных реакторных систем и объединения в одну систему восстановления/очистки. При способе поток, содержащий циановодород, такой как поток, содержащий циановодород, образующийся в реакторе, и акрилонитрил, образующиеся в реакторе, объединяют в абсорбционной колонне с водой с получением объединенного потока продукта, имеющего соотношение акрилонитрила и циановодорода в объединенном потоке продукта 9 к 1 или меньше, предпочтительно от 2 к 1 до 9 к 1, и вводят объединенный поток продукта в систему для восстановления и очистки акрилонитрила и циановодорода.

Поток, содержащий акрилонитрил, образующийся в реакторе

Акрилонитрил вырабатывают в данном изобретении, например, и предпочтительно, методом Sohio. При этом методе пропилен, пропан или их комбинация реагируют с аммиаком и кислородом над катализатором при повышенных температурах. Циановодород и ацетонитрил выпускаются как побочные продукты. Можно использовать любой источник кислорода. Обычно источником кислорода является воздух. Пригодные катализаторы известны и, как правило, основаны на висмут-молибдатах.

Реакцию выполняют при температуре от около 260°C до 600°C, предпочтительно от 310°C до 510°C, более предпочтительно от 400°C до 510°C. Давление типично составляет от 5 до 30 psig (фунтов на квадратный дюйм) (34-207 кПа). Время контакта, как правило, находится в диапазоне от 0,1 до 50 секунд.

Поток акрилонитрильного продукта (реакторный сток) представляет собой поток газа, включающий непрореагировавшие реагенты, акрилонитрил, циановодород, ацетонитрил и воду. Поток акрилонитрильного продукта проходит через гаситель, в

который подается вода для понижения температуры этого потока и для удаления какого-либо непрореагировавшего аммиака. Непрореагировавший аммиак может рециркулироваться обратно в процесс как реагент. Альтернативно, серную кислоту можно добавить с водой для получения сульфата аммония, который удаляется как водный поток.

Понятно, что также возможны другие пути изготовления акрилонитрила, и данное изобретение не ограничено методом Sohio, описанным выше.

Поток, включающий циановодород

Поток, включающий циановодород, можно получить из любого источника циановодорода. Легко поток циановодорода обеспечивают как поток циановодородного продукта из реактора синтеза циановодорода.

Циановодород можно выпарить основным отдельным способом в результате реакции природного газа (метана), аммиака и кислорода над катализатором из платины, сплавов платины-родия или платины-иридия в газообразной форме при атмосферном давлении и при температурах больше 1000°C методом Андруссова. Альтернативно, циановодород можно выпарить из метана и аммиака, пропущенных через пористые керамические трубки, облицованные или покрытые платиной, при около 1300°C способом Degussa BMA. Представлены детальные описания этих способов, например, в Энциклопедии химической технологии (четвертое издание, том 7, стр.753-782) под редакцией Kirk-Othmer. Понятно, что существуют альтернативные способы получения HCN, и данное изобретение не ограничено ссылками на вышеупомянутое.

Поток циановодородного продукта включает циановодород и может также включать непрореагировавшие реагенты, такие как, но не ограниченные этими, метан, кислород, азот, и дополнительные примеси, такие как, но не ограниченные этой, водород.

Объединенный поток продукта

В данном изобретении поток акрилонитрильного продукта и поток, содержащий циановодород, объединяют для создания объединенного потока продуктов. Концентрацию каждого компонента в объединенном потоке продуктов можно изменять для получения соотношения акрилонитрила к циановодороду, изменяющегося от 9 к 1, которое является типичным соотношением акрилонитрила к циановодороду, выпаренному стандартным методом Sohio, до 2 к 1 и может составлять от 2 к 1 до 5 к 1. Это соотношение можно легко отрегулировать, повышая или понижая норму подачи HCN, например, повышая или понижая норму получения из реактора синтеза HCN. Объединенный поток продукта вводят в систему восстановления и очистки.

Поток акрилонитрильного продукта и поток, включающий циановодород, объединяют в абсорбционной колонне операции восстановления/очистки. Потоки объединяют с водой в абсорбционной колонне для обеспечения водного потока, включающего циановодород и акрилонитрил, имеющего соотношение акрилонитрила к циановодороду около 9 к 1 или меньше.

Типичный способ данного изобретения может давать 360-400 миллионов фунтов (163000-181000 метрических тонн) акрилонитрила и 40-150 миллионов фунтов (18000-68000 метрических тонн) циановодорода в год. Тогда как получают дополнительный циановодород, нет существенной потери выхода акрилонитрила. То есть HCN и акрилонитрил могут формировать аддукты, которые будут снижать выход акрилонитрила, и при данной высокой концентрации HCN, не наблюдается потеря

выхода. Кроме того, в отличие от впрыскивания метанола, нет влияния на мощность акрилонитрильного реактора.

Восстановление и очистка

5 Способ данного изобретения включает пропускание объединенного потока продуктов в абсорбционной колонне, регенерационной колонне, декантаторе и колонне для разделения головных фракций. Как известно специалисту в данной области, “колонна” в данном документе относится к дистилляционной колонне. В колонне для разделения головных фракций неочищенный HCN отделяют от
10 неочищенного ACRN и направляют в колонну для дистилляции HCN для дальнейшей очистки, а затем направляют для дополнительной реакции и/или на хранение. Неочищенный ACRN отправляют из колонны для разделения головных фракций в сушильную колонну, затем в колонну для продукта для дальнейшей очистки и хранения. Детальное описание типичного способа восстановления и очистки известно
15 специалистам данной области и раскрыто в патенте США №4234510 и Энциклопедии химической технологии (четвертое издание, том 7, стр. 753-782) под редакцией Kirk-Othmer.

Специалистом в данной области будет оценено, что соответствующие материалы
20 конструкции можно будет использовать в оборудовании восстановления и очистки, такие как нержавеющая сталь, а не углеродистая сталь, для защиты оборудования от более высоких концентраций HCN относительно традиционных в методах Sohio для акрилонитрила.

Горючие газы, такие как метан и водород, относящиеся к стандартному
25 потоку ACRN продукта, присутствуют в абсорбционной колонне как часть объединенного потока продукта. Водород, метан и кислород также, как и другие неабсорбирующиеся газы, отделяют от объединенного потока продукта и удаляют как отходящий газ из верхней части абсорбционной колонны для сжигания или
30 дальнейшего отделения. В рамках данного изобретения специалистом в данной области будет признано, что концентрация кислорода в абсорбционной колонне может повыситься, и необходимо предпринять меры для поддержания концентрации кислорода ниже предела взрывоопасности, например, путем регулирования соотношения воздуха к пропилену, подаваемых в акрилонитрильный реактор.
35 Датчики и системы контроля известны и коммерчески доступны для осуществления данных регулирований.

В данном изобретении концентрация HCN, присутствующего в абсорбционной колонне, увеличивается, например, до около 3% вес., относительно типичного
40 метода Sohio, где концентрация HCN равна 1% вес. в том же месте. Кроме того, HCN концентрация в декантаторе может составлять до 20-30% вес. Поэтому для безопасной операции при высоких концентрациях HCN должны поддерживаться условия для предотвращения HCN полимеризации и/или разложения.

В способе данного изобретения для обеспечения более высоких концентраций HCN
45 предоставлена контрольная система для измерения pH и температуры вдоль системы восстановления/очистки. В частности, на основе комбинации температурного контроля и pH контроля поддерживаются условия для предотвращения возникновения HCN полимеризации. Более конкретно, циркулирующие водные
50 потоки, поскольку присутствуют в абсорбционной колонне, регенерационной колонне и декантаторе, поддерживают при pH=7 или меньше. Водная подача в абсорбционную колонну, как правило, имеет pH от 5,5 до 7,0. Содержимое абсорбционной колонны предпочтительно поддерживается около pH от 5,0 до 6,5, и затем подается в

регенерационную колонну. В абсорбционной колонне измеряется pH и добавляется кислота, если необходимо, для понижения pH, как описано ниже.

Предпочтительно pH в регенерационной колонне близко к нейтральному pH, а именно pH от 6,8 до 7, например, pH 6,8, для контроля акролеина в системе. Если необходимо, добавляют основание, такое как кальцинированная сода, в регенерационную колонну для повышения pH.

Температуры также регулируют на основе pH, поскольку на HCN полимеризацию влияет комбинация pH и температуры.

Подобным образом, в органических потоках, таких как в декантаторе, колонне для разделения головных фракций и HCN колонне, из которых восстанавливается неочищенный HCN, pH поддерживают меньше 4,5, предпочтительно около pH 3,8-4,2. Температуру также контролируют в комбинации с pH. Например, декантатор предпочтительно имеет температуру меньше около 50°C и pH 3,8-4,2.

Контрольной системой может быть любая стандартная контрольная система, такая как распределенная контрольная система или другая контрольная система с обратной связью. Устройства устанавливают в систему восстановления/очистки, особенно на декантатор, как часть контрольной системы для измерения и контроля температуры и pH. Устройства могут включать термоэлементы, pH-метры, контроллеры с обратной связью и контрольные устройства для регулирования температуры, например, путем увеличения или снижения хладагента в колонне, и для регулирования pH, например, путем добавления, увеличения или снижения потока кислоты в одну или более из абсорбционной колонны, регенерационной колонны, декантатора, колонны для разделения головных фракций и HCN колонны. При традиционном процессе HCN концентрации являются относительно низкими, и добавление кислоты выполняют только в колонну для разделения головных фракций и в колонну для дистилляции HCN.

Кислотой может быть любая кислота, способная снижать pH до ниже 4,5, предпочтительно ниже 3,8. Предпочтительно кислота является гликолевой кислотой, уксусной кислотой, фосфорной кислотой, янтарной кислотой, молочной кислотой, муравьиной кислотой, глицериновой кислотой, лимонной кислотой, фумаровой кислотой, цитраконовой кислотой, малеиновой кислотой, аминосульфоновой кислотой, сложными эфирами этих кислот и комбинациями двух или более из них. Более предпочтительно кислота является гликолевой кислотой.

Кроме pH контролируют температуру. Температура декантатора должна быть меньше 50°C, предпочтительно от 38°C до 42°C. Способ охлаждения, как правило, контролируют циркуляцией охлаждающей воды, в том числе в декантаторе. Понятно, что допускаются другие способы охлаждения при условии, что способ охлаждения совместим с материалами конструкции и не мешает восстановлению и очистке.

Данное изобретение имеет различные преимущества по сравнению с нынешним осуществлением совместного получения акрилонитрила и циановодорода. Первое преимущество заключается в количестве полученного ACRN и HCN. Выработка ACRN в реакторе не снижается, и реализуется полная мощность завода, в то же время выработка HCN может повышаться от 40 миллионов фунтов (18000 метрических тонн) HCN в типичном способе без впрыскивания метанола и от 50 миллионов фунтов (23000 метрических тонн) в год в способе с впрыскиванием метанола до диапазонов 110-150 миллионов фунтов (50000-68000 метрических тонн) в год!

Количество HCN также можно избирательно вырабатывать в зависимости от потребности рынка и можно снижать или повышать без затрагивания ACRN

катализатора или условий способа.

Дополнительным преимуществом является устранение необходимости превращать метан в метанол, а затем в HCN, улучшая общий углеродный баланс сырьевых материалов к конечному продукту.

Другим преимуществом данного изобретения является способность обрабатывать большие концентрации HCN в способах восстановления и очистки, при этом предотвращая полимеризацию HCN. Поскольку риск HCN полимеризации повышается с повышением HCN концентрации, является неожиданным, что относительно высокие концентрации HCN в способе данного изобретения могут быть достигнуты в значительной степени без HCN полимеризации, и поддерживается безопасная эксплуатация.

Предыдущие попытки предотвращения полимеризации добавляли значительное количество оборудования и средств или снижали давление, что также могло снизить общий выход. Применение способа данного изобретения снижает время простоя, и выходная мощность завода является постоянной с типичным акрилонитрильным способом с минимальными затратами на оборудование.

Детальное описание графических материалов

Фиг.1 представляет собой общую схему циановодородного (HCN) и акрилонитрильного (ACRN) способа данного изобретения. Поток 4 ACRN продукта получают аммоксидированием пропилена, аммиака и воздуха в ACRN реакторе 1. Поток 3 HCN продукта получают реакцией метана, аммиака и воздуха в HCN реакторе 2, таком как реактор Андруссова. Поток 4 ACRN продукта передают в гасительную колонну 5, где горячий поток ACRN продукта охлаждают распылением воды, включающей серную кислоту, подаваемую по линии 6 для нейтрализации непрореагировавшего аммиака в потоке ACRN продукта для получения сульфата аммония, который удаляют из гасительной колонны 5 по линии 8 в колонну 9 для отработанной воды. Восстановленный HCN/ACRN циркулирует обратно в гасительную колонну 5 по линии 7. Промывочный поток 10 отработанной воды берут из колонны 9 для отработанной воды.

Охлажденный поток 11 ACRN продукта затем объединяют с потоком 3 HCN продукта в абсорбционной колонне 12, где HCN и ACRN формируют объединенный поток 14 продукта, поскольку они абсорбируются водным раствором. Воду обеспечивают в абсорбционную колонну по линии 13. Неабсорбированные соединения отделяют и удаляют как отходящий газ 15.

Водный раствор, содержащий объединенный поток 14 продукта, затем переносят в регенерационную колонну 16 для очистки продукта. Объединенный поток 21 продукта подают в декантатор 22. Воду из выпарной колонны 18 подают по линии 13 в абсорбционную колонну 12.

Отделенный поток 17 берут из регенерационной колонны 16 и подают в выпарную колонну 18, из которой восстанавливают неочищенный ацетонитрил 19, а остальной водный поток 20 подают обратно в регенерационную колонну 16. Неочищенный ацетонитрил 19 можно восстановить или отправить на сжигание.

Поток 21 продукта из регенерационной колонны 16 переносят в декантатор 22, где поток разделяется, формируя органический слой и водный слой. Водный слой отделяют и возвращают как обратный поток 29 в регенерационную колонну 16. Органический слой переносят по линии 28 в колонну для разделения головных фракций 30, где его разделяют на неочищенный ACRN 31 и неочищенный HCN 32.

Неочищенный HCN 32 отправляют в HCN колонну 33, где HCN далее очищают и

отправляют для хранения (не показано) по линии 40. Восстановленный ACRN 41 из HCN колонны 33 возвращают в гасительную колонну 5 (линия для возврата восстановленного ACRN 41 из HCN колонны 33 в гасительную колонну 5 не показана).

Неочищенный ACRN 31 отправляют в сушильную колонну 34, из которой воду удаляют по линии 37. Высушенный ACRN 35 переносят в ACRN колонну 36 для продукта для дальнейшей очистки перед тем, как отправить по линии 39 на хранение (не показано), из которой отработанный материал удаляют из ACRN колонны 36 для продукта по линии 38.

Ацетонитрильный поток отработанной воды 42 объединяют с другими потоками отработанной воды как объединенный поток отработанной воды 43, который собирают и обрабатывают, если нужно.

Кислоту для контроля pH от pH 3,8 до 4,4 добавляют по любой из линий 23, 24, 25, 26 или 27 в декантатор 22, колонну 30 для разделения головных фракций, абсорбционную колонну 12, регенерационную колонну 16 и HCN колонну 33.

Применяют соответствующую контрольную систему (не показана) для измерения pH и температуры, которую размещают там, где HCN концентрация достаточно высокая, а именно более 1% вес., что увеличивает риск HCN полимеризации.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры были выполнены в системе потоков, как показано на фиг.1. В сравнительном примере не было реактора синтеза HCN и не было потока HCN продукта. Поток ACRN продукта (реакторный сток из реактора синтеза акрилонитрила) обработали в гасительной колонне для снижения температуры до 46°C, а затем подали в абсорбционную колонну. Поток HCN продукта (только в примерах 1 и 2) подобным образом погасили до температуры около 55°C, объединяли с потоком ACRN продукта в абсорбционной колонне. Поток (ACRN или объединенный поток) продукта пропустили из абсорбционной колонны в регенерационную колонну, в декантатор, где водный слой отделили от органического слоя, причем водный слой рециркулировали в регенерационную колонну, а органический слой подали в колонну для разделения головных фракций, где неочищенный HCN отделили от неочищенного ACRN. Неочищенный ACRN удалили со дна колонны для разделения головных фракций и отправили в сушильную колонну, а затем далее очистили и упаковали. Неочищенный HCN удалили из верхней части колонны для разделения головных фракций и отправили в колонну для дистилляции HCN (HCN колонну) для дальнейшей очистки, реакции, если нужно, и упаковки.

Сравнительный пример

Для номинального ACRN оборудования, способного вырабатывать 180 миллионов фунтов (82 миллиона кг) акрилонитрила в год и 20 миллионов фунтов (9 миллионов кг) циановодорода, оборудование вырабатывает около 50000 фунтов в час (pph) (23000 кг в час, кг/час) акрилонитрила и 6000 pph (3000 кг/час) HCN в методе аммоксидирования Sohio. Сток из ACRN оборудования был потоком ACRN продукта, имеющего температуру около 450°C, который подавали в гасительную колонну. После добавления серной кислоты и воды для удаления непрореагировавшего аммиака поток при температуре 46°C подавали в абсорбционную колонну, в регенерационную колонну в декантатор, где водный слой отделили от органического слоя, водный слой рециркулируют в регенерационную колонну, а органический слой подают в колонну для разделения головных фракций, где неочищенный HCN отделяют от неочищенного ACRN. Неочищенный ACRN удаляют со дна колонны для

разделения головных фракций, направляют в сушильную колонну и далее очищают и пакуют. Неочищенный HCN удаляют из верхней части колонны для разделения головных фракций и направляют в колонну для дистилляции HCN для дальнейшей очистки, реакции, если нужно, и упаковки.

В этом сравнительном примере pH измеряли и контролировали в колонне для разделения головных фракций, HCN колонне и сушильной колонне путем добавления гликолевой кислоты в колонну.

Соотношение продуктов ACRN к HCN после очистки составило 9 к 1.

Пример 1

Повторяли способ сравнительного примера со следующими изменениями. Циановодородный реактор функционировал с выработкой потока HCN продукта, который объединяли с погашенным потоком из ACRN способа в системе восстановления/очистки ACRN, используемой в сравнительном примере, и как описано выше. ACRN вырабатывали с той же нормой, как и в сравнительном примере. Количество HCN, выработанного из ACRN реактора и циановодородного реактора, было примерно в 2,5 раза больше количества, выработанного в сравнительном примере.

Высокая концентрация HCN в потоках, особенно в регенерационной колонне и декантаторе, представляет наибольшую проблему безопасности, где, если существуют высокие концентрации HCN в органических фазах, возникает склонность к полимеризации. В этом примере pH измеряли и контролировали в абсорбционной колонне, регенерационной колонне, декантаторе, колонне для разделения головных фракций и сушильной колонне добавлением гликолевой кислоты в колонну или декантатор, как необходимо для стабилизации против полимеризации.

Температуру также измеряли и контролировали в каждом из этих сосудов путем контролирования потока охлаждающей воды в охлаждающую систему каждого сосуда.

После очистки соотношение акрилонитрила к HCN составило 3 к 1 без существенной полимеризации HCN.

Пример 2

Повторяли способ примера 1, но количество полученного HCN изменили для обеспечения соотношений ACRN к HCN 2 к 1, 4 к 1 и 5 к 1, чтобы показать способность изменять норму совместного получения HCN и ACRN. В этом примере pH измеряли и контролировали в абсорбционной колонне, регенерационной колонне, декантаторе, колонне для разделения головных фракций и сушильной колонне добавлением гликолевой кислоты в колонну или декантатор, как необходимо для стабилизации против полимеризации. Таким образом, способ данного изобретения может обеспечить разные количества HCN относительно ACRN с минимальной потребностью в дополнительных затратах в операциях восстановления и очистки. Полимеризация HCN была предотвращена в значительной степени.

Формула изобретения

1. Способ совместного получения акрилонитрила и циановодорода путем обработки объединенного потока, получаемого объединением потока акрилонитрильного продукта и потока, содержащего циановодород, где указанные потоки получают параллельно в отдельных реакторных системах, включающий (a) получение акрилонитрила и предоставление потока акрилонитрильного продукта; (b) получение циановодорода и предоставление потока, содержащего циановодород, где

акрилонитрил и циановодород получают параллельно в отдельных реакторных системах; (с) объединение потока, содержащего циановодород, и указанного потока акрилонитрильного продукта в абсорбционной колонне с водой с получением объединенного потока продукта, имеющего соотношение потока акрилонитрильного продукта к потоку, содержащему циановодород, около 9:1 или меньше; и (d) обработку объединенного потока продукта последовательно в регенерационной колонне, декантаторе, имеющем водный слой и органический слой, и колонне для разделения головных фракций, где pH контролируют добавлением кислоты до pH 7,0 или меньше в абсорбционной колонне и регенерационной колонне и до pH меньше 4,5 в декантаторе и колонне для разделения головных фракций; и (e) отделение потока неочищенного HCN от потока неочищенного акрилонитрила в колонне для разделения головных фракций, обработку потока неочищенного HCN в колонне для дистилляции HCN и обработку потока неочищенного акрилонитрила в сушильной колонне, где pH в колонне для дистилляции HCN поддерживают меньше 4,5, где температура в декантаторе составляет меньше 50°C.

2. Способ по п.1, где соотношение потока акрилонитрильного продукта к потоку, содержащему циановодород, в объединенном потоке продукта составляет от 2:1 до 9:1.

3. Способ по п.1, где соотношение потока акрилонитрильного продукта к потоку, содержащему циановодород, в объединенном потоке продукта составляет от 2:1 до 5:1.

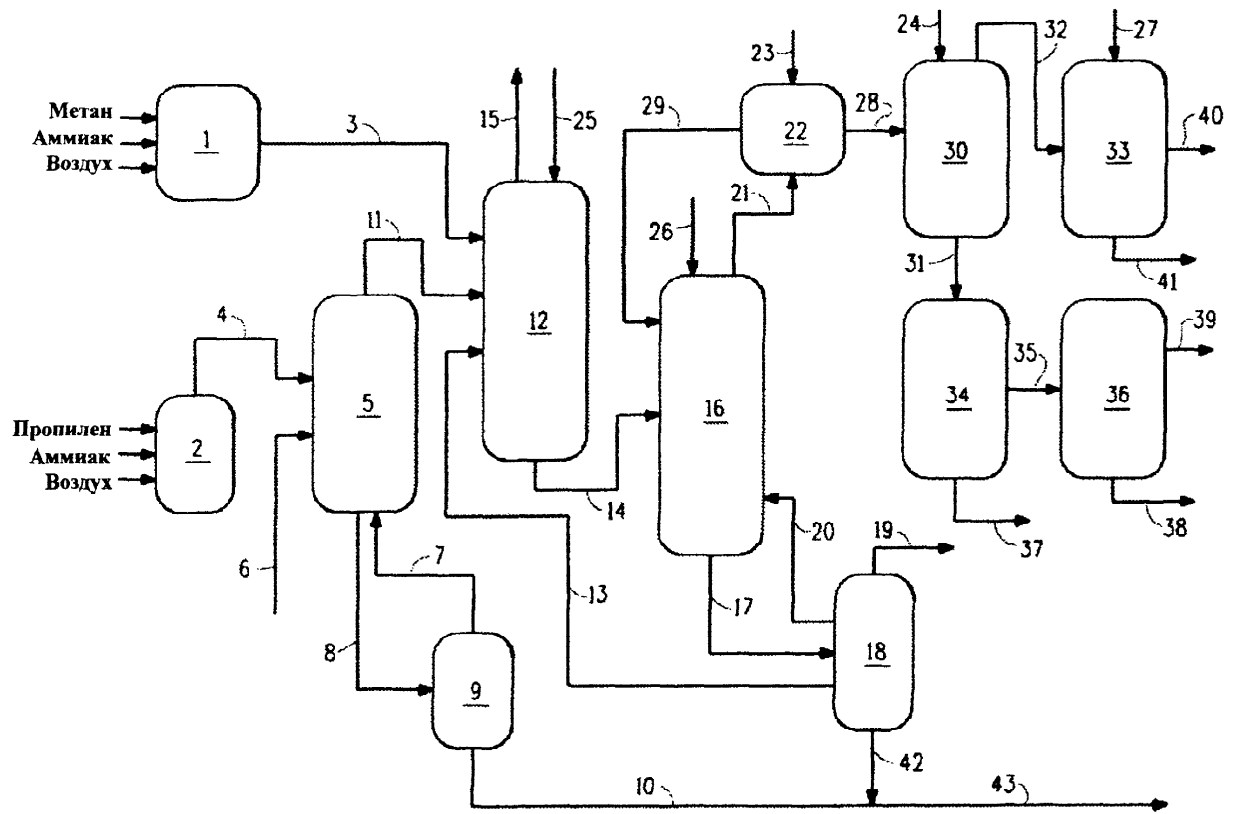
4. Способ по п.2, где поток, включающий циановодород, предоставляют как поток циановодородного продукта от реактора синтеза циановодорода.

5. Способ по п.1, где pH в абсорбционной колонне поддерживают при 5,5-7,0, pH, в регенерационной колонне поддерживают при 6,8-7,0, и pH в декантаторе поддерживают при 3,8-4,2.

6. Способ по п.2, где концентрация циановодорода в абсорбционной колонне составляет от 1 до 3 вес.%, и концентрация циановодорода в декантаторе составляет от 20 до 30 вес.%.

7. Способ по п.1 или 4, где кислота является гликолевой кислотой, уксусной кислотой, фосфорной кислотой, янтарной кислотой, молочной кислотой, муравьиной кислотой, глицериновой кислотой, лимонной кислотой, фумаровой кислотой, цитраконовой кислотой, малеиновой кислотой, аминосульфоновой кислотой, сложными эфирами этих кислот или комбинацией двух или более из них.

8. Способ по п.7, где кислота является гликолевой кислотой.



ФИГ. 1