

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/131467 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01C 3/10 (2006.01) *C01C 3/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062751

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2006 (31.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 026 326.7 7. Juni 2005 (07.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DECKERS, An-
dreas** [DE/DE]; Schulstrasse 11, 55234 Flomborn (DE).
SCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse
3, 67227 Frankenthal (DE). **MENIG, Helmuth** [DE/DE];
Hauptstrasse 22, 67159 Friedelsheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SALTS OF HYDROCYANIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALZEN DER BLAUSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a solution of hydrocyanic acid salts, said method comprising the following steps: a) a raw gas containing hydrocyanic acid is produced by dehydrating formamide to a formamide transformation percentage of ≥ 97 ; b) optionally the raw gas obtained in step a) is subjected to acid washing; c) the raw gas obtained in step a) or optionally step b) is then reacted with an aqueous solution of a hydroxide $M(OH)_x$, where M is selected from the group of alkali metals and earth alkali metals and x represents 1 or 2 according to the oxidation number of M.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Blausäuresalzen umfassend die Schritte a) Herstellung eines Rohgases enthaltend Blausäure durch Dehydratisierung von Formamid bis zu einem Formamid-Umsatz von $\geq 97\%$; b) gegebenenfalls Säurewäsche des in Schritt a) erhaltenen Rohgases; c) anschließende Umsetzung des in Schritt a) oder gegebenenfalls in Schritt b) erhaltenen Rohgases mit einer wässrigen Lösung eines Hydroxids, $M(OH)_x$, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen und x von der Oxidationsstufe von M abhängig ist und 1 oder 2 bedeutet.

WO 2006/131467 A2

Verfahren zur Herstellung von Salzen der Blausäure

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Blausäuresalzen umfassend die Herstellung eines Rohgases enthaltend Blausäure durch Deydratisierung von Formamid, gegebenenfalls Unterziehen des erhaltenen Rohgases einer Säurewäsche und anschließende Umsetzung des erhaltenen Rohgases mit einem Metall-Hydroxid, $M(OH)_x$.

10

Blausäuresalze, insbesondere Natrium- und Kaliumcyanid, finden eine breite Verwendung zur Herstellung verschiedener chemischer Produkte wie Komplexbildner, Koffein- und Pharmavorprodukte. Des Weiteren werden Blausäuresalze, insbesondere Natriumcyanid sowie Calciumcyanid, in großen Mengen zur Goldgewinnung durch Cyanidlaugung von Erzen eingesetzt.

15

Die Herstellung von Blausäuresalzen durch Neutralisation von Blausäure mit Metallhydroxiden, insbesondere Alkalimetallhydroxiden wie Natriumhydroxid, in wässrigen Lösungen ist dem Fachmann bekannt. Die Neutralisation der Blausäure kann dabei derart erfolgen, dass zunächst die Blausäure aus dem rohen Prozessgas in reiner Form isoliert, kondensiert und anschließend in flüssiger Phase mit Metallhydroxiden umgesetzt wird. Das resultierende Blausäuresalz ist zwar sehr rein, und eine etwa 30 gew.-%ige Lösung in Wasser besitzt nahezu keine Eigenfärbung, jedoch ist die vorstehend beschriebene Vorgehensweise technisch und energetisch sehr aufwendig.

20

25

Um die Umsetzung der Blausäure mit Metallhydroxiden mit einem geringeren apparativen Aufwand betreiben zu können, wobei der Energieverbrauch ebenfalls erheblich vermindert werden kann, ist es vorteilhaft, die Blausäuresalze durch direkte Umsetzung von rohem Prozessgas mit Metallhydroxiden ohne Isolierung von reiner Blausäure herzustellen.

30

So betrifft US 4,847,062 ein Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanid-Kristallen durch Umsetzung von Blausäure enthaltendem Rohgas, das mittels des Andrussov-Prozesses hergestellt wird, enthaltend Oxide des Kohlenstoffs und Wasser, mit Natriumhydroxid. Die Konzentration an Natriumhydroxid ist hoch genug, um die Blausäure zu absorbieren und die Polymerisation der Blausäure zu vermeiden, jedoch niedrig genug, um eine Reaktion von Natriumcarbonat, das durch Reaktion der Oxide des Kohlenstoffs mit Natriumhydroxid gebildet wird, mit der Blausäure zu vermeiden. Das erhaltene Natriumcyanid wird anschließend aus der Natriumcyanidlösung in Form von Kristallen isoliert.

35

40

US 3,619,132 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden durch Umsetzung eines Blausäure enthaltenden Kohlendioxid freien Rohgases mit wässrigem Alkalihydroxid in einem ersten Schritt bei einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck, wobei das Alkalicyanid gebildet wird, und anschließende Kristallisation des Alkalicyanids in einem zweiten Schritt bei einem Druck unterhalb des Drucks im ersten Schritt. Die Blausäure kann gemäß US 3,619,132 mittels verschiedenen Verfahren gewonnen werden, z. B. aus Kohlenmonoxid und Ammoniak, aus Formamid oder aus Kohlenwasserstoffen und Ammoniak.

10

Üblicherweise erfolgt die industrielle Herstellung von Blausäure durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan mit Ammoniak (Andrussow-Prozess, BMA-Verfahren). Sowohl bei dem Andrussow-Prozess als auch bei dem BMA-Verfahren ist der Einsatz eines Edelmetallkatalysators erforderlich.

15

Eine andere Möglichkeit der Herstellung von Blausäure ist die Dehydratisierung von Formamid. Dabei werden im Allgemeinen aus Synthesegas (CO/H_2) zunächst Methanol und Methylformiat hergestellt, wobei das Methylformiat dann mit Ammoniak zu Formamid umamidiert wird. Das Formamid ist thermisch labil und zerfällt bei hohen Temperaturen zu Blausäure und Wasser. Diese Spaltung ist sehr selektiv. Auf diese Weise ist ein Spaltgas erhältlich, das eine hohe Konzentration an Blausäure aufweist sowie lediglich geringe Mengen Ammoniak oder anderer gasförmiger Stoffe, wie CO_2 , CO oder H_2 . Des Weiteren weist das Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch Dehydratisierung von Formamid den Vorteil auf, dass kein teurer Edelmetallkatalysator eingesetzt werden muss, und dass das Verfahren apparativ wenig aufwendig ist.

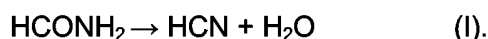
20

25

Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch Dehydratisierung von Formamid sind z. B. in EP-A 0 209 039, DE-A 101 385 53 und WO 2004/050587 genannt.

30

Die Dehydratisierung von Formamid in Vakuum läuft nach der folgenden Gleichung (I) ab:



35

In EP-A 0 209 039 ist ein Verfahren zur thermolytischen Spaltung von Formamid in Anwesenheit von Luftsauerstoff an hoch gesinterten Aluminioxid- oder Aluminioxid-Siliciumoxid-Formkörpern oder an hochtemperatur-korrosionsfesten Chrom-Nickel-Edelstahl-Formkörpern offenbart.

40

DE-A 101 385 53 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydralisierung von gasförmigem Formamid in Anwesenheit von Luftsauerstoff, wobei das Verfahren in Anwesenheit eines Katalysators, enthaltend Eisen in Form von metallischem Eisen und/oder als Eisenoxid, durchgeführt wird.

WO 2004/050587 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid in einem Reaktor, der eine innere Reaktoroberfläche aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel aufweist sowie einen Reaktor zur Herstellung von Blausäure durch katalytische Dehydratisierung von gasförmigem Formamid, wobei der Reaktor eine innere Reaktoroberfläche aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel aufweist.

Ein Herstellungsverfahren zur Herstellung von Lösungen von Blausäuresalzen ausgehend von Blausäure, die durch Dehydratisierung von Formamid erhalten wurde, ist in EP-A 0 209 039, DE-A 101 385 53 und WO 2004/050587 nicht offenbart.

Es ist wünschenswert, Lösungen von Blausäuresalzen herzustellen, die eine hohe Reinheit aufweisen, insbesondere Lösungen, die eine möglichst geringe oder keine Eigenfärbung aufweisen.

Solche Lösungen von Blausäuresalzen sollen in einem Verfahren hergestellt werden, das keine aufwendigen Reinigungsschritte aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Lösungen von Blausäuresalzen, die möglichst keine Eigenfärbung aufweisen, wobei aufwendige Reinigungsschritte vermieden werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Blausäuresalzen gelöst, umfassend die Schritte

a) Herstellung eines Rohgases enthaltend Blausäure durch Dehydratisierung von Formamid bis zu einem Formamidumsatz von $\geq 97\%$, bevorzugt $\geq 97,5\%$, besonders bevorzugt $\geq 98\%$,

b) gegebenenfalls Säurewäsche des in Schritt a) erhaltenen Rohgases;

- 5 c) anschließende Umsetzung des in Schritt a) oder gegebenenfalls des in Schritt b) erhaltenen Rohgases mit einer wässrigen Lösung eines Metall-Hydroxids, $M(OH)_x$, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen und x von der Oxidationsstufe von M abhängig ist und 1 oder 2 bedeutet.

10 Der Formamidumsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde IR-spektroskopisch durch Bestimmung der Formamidmenge im Prozessgas ermittelt.

15 Die in Schritt c) erhaltenen wässrigen Lösungen der Blausäuresalze weisen keine oder lediglich eine geringe Eigenfarbe auf. Die Farbzahl von wässrigen Lösungen, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, beträgt gemäß APHA im Allgemeinen ≤ 40 , bevorzugt ≤ 25 , besonders bevorzugt ≤ 6 . Die Farbzahl wird an wässrigen Lösungen gemessen, die einen Gehalt an dem hergestellten Blausäuresalz von 30 Gew.-% aufweisen. Die APHA-Farbzahl wird gemäß DIN 53409 (Bestimmung der Hazen-Farbzahl; APHA-Verfahren) gemessen.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass wässrige Blausäuresalz-Lösungen mit geringer Eigenfarbe, insbesondere mit einer APHA-Farbzahl wie vorstehend erwähnt, dann erhalten werden, wenn ein besonders hoher Formamid-Umsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erreicht wird. Bei einem Formamid-Umsatz von $< 97\%$ werden wässrige Blausäuresalz-Lösungen erhalten, die wesentlich höhere Farbzahlen gemäß APHA aufweisen.

25 *Schritt a)*

30 Gemäß Schritt a) wird zunächst ein Rohgas enthaltend Blausäure hergestellt. Dieses wird gemäß der vorliegenden Erfindung durch Dehydratisierung von Formamid, bevorzugt gasförmigem Formamid, bis zu einem Formamid-Umsatz von $\geq 97\%$, bevorzugt $\geq 97,5\%$, besonders bevorzugt $\geq 98\%$ hergestellt. Die Dehydratisierung von Formamid kann nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, mit denen ein Formamid-Umsatz von mindestens 97 % erreicht werden kann.

35 Im Allgemeinen enthält das in Schritt a) erhaltene Rohgas maximal 3,0 Gew.-% Formamid, bevorzugt maximal 2,5 Gew.-% Formamid, besonders bevorzugt maximal 2,0 Gew.-% Formamid. Die Formamidmenge wird IR-spektroskopisch ermittelt.

40 Geeignete Verfahren sind z. B. in EP-A 0 209 039, DE-A 101 385 53 und WO 2004/050587 genannt. Das Verfahren verläuft im Allgemeinen gemäß Gleichung (I), die vorstehend genannt ist.

Das eingesetzte Formamid kann z. B. dadurch gewonnen werden, dass aus Synthesegas (CO/H_2) zunächst Methanol und Methylformiat hergestellt werden und das Methylformiat anschließend mit Ammoniak zu Formamid umamidiert wird.

5

In einer Ausführungsform kann Schritt a) so durchgeführt werden, dass man flüssiges Formamid in einem Wärmetauscher, insbesondere in einem Rohrbündelwärmetauscher, unter einem Druck von im Allgemeinen 1 bis 350 mbar und bei Temperaturen von im Allgemeinen 80 bis 200 °C verdampft. Noch im Verdampferrohr werden die
10 Formamiddämpfe im Allgemeinen auf Temperaturen von 300 bis 480 °C erhitzt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, den Formamiddampf mittels eines Rohrbündelwärmetauschers auf Temperaturen von 300 bis 480 °C zu überhitzen.

Den erhaltenen Formamiddämpfen wird anschließend bevorzugt Luft oder Sauerstoff
15 zugeführt, in einer Menge von 5 bis 100 kg Luft/ 1000 kg, bevorzugt 20 bis 80 kg Luft/1000 kg Formamiddampf. Der Luftanteil bzw. der Sauerstoffanteil kann gegebenenfalls in vorgewärmtem Zustand zugeführt werden. Diese Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr dient sowohl der Erhöhung des Formamidumsatzes als auch der Erhöhung der HCN-Selektivität.

20

Die Formamiddämpfe oder – falls Luft oder Sauerstoff zugesetzt wurde – das Formamid-Luft bzw. -Sauerstoff-Gemisch werden bei der eigentlichen Spaltung des Formamids in einem Reaktor, bevorzugt in einem Rohrreaktor, ganz besonders bevorzugt in einem Mehrrohrreaktor, auf Temperaturen von 300 bis 650 °C, bevorzugt 450 bis
25 600 °C, besonders bevorzugt 500 bis 540 °C erhitzt.

Als Reaktoren sind Rohrreaktoren, insbesondere Mehrrohrreaktoren geeignet, wobei bevorzugt ein Reaktor eingesetzt wird, der eine innere Reaktoroberfläche aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel aufweist. Ein solcher Reaktor ist z. B.
30 in WO 2004/050587 offenbart. Bei Einsatz dieses Reaktors ist keine Verwendung weiterer Katalysatoren oder Einbauten erforderlich.

Es ist jedoch auch möglich, in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens andere, dem Fachmann bekannte, Reaktoren einzusetzen. Es ist des Weiteren möglich, in dem
35 Verfahren gemäß Schritt a) Katalysatoren oder Einbauten einzusetzen, wie sie z. B. in EP-A 0 209 039 offenbart sind, worin hochgesinterte Formkörper, bestehend aus 50 bis 100 Gew.-% Aluminiumoxid und 50 bis 0 Gew.-% Siliciumoxid, oder hochtemperatur-korrosionsfeste Chrom-Nickel-Edelstahl-Formkörper eingesetzt werden, oder Katalysatoren, wie sie in DE-A 101 385 53 offenbart sind, worin ein Katalysator einge-

40

5 setzt wird, der Eisen in ein beliebigen Form, bevorzugt in Form von metallischem Eisen und/oder als Eisenoxid enthält. Diese Katalysatoren können in Form von Füllkörpern in den Reaktor eingebracht werden oder in einer geordneten Packung, z. B. in Form eines statischen Mischers aus Stahl.

Der Druck beträgt in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen 30 bis 350 mbar, bevorzugt 50 bis 250 mbar besonders bevorzugt 100 bis 250 mbar.

10 Die mittlere Verweilzeit des Formamids an der Reaktoroberfläche beträgt im Allgemeinen 0,01 bis 0,25 s, bevorzugt 0,01 bis 0,15 s.

15 Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in einem breiten Belastungsbereich gefahren werden. Im Allgemeinen beträgt die Flächenbelastung 1 bis 100 kg Formamid/m² Reaktoroberfläche, bevorzugt 5 bis 80 kg Formamid/m² Reaktoroberfläche, besonders bevorzugt 10 bis 50 kg Formamid/m² Reaktoroberfläche.

Schritt b)

20 Da die Formamid-Spaltung gemäß Schritt a) sehr selektiv ist, wird ein Rohgas erhalten, das neben Wasser eine hohe Konzentration an Blausäure aufweist, sowie nur geringe Mengen Ammoniak oder anderer gasförmiger Stoffe wie CO₂, CO und H₂. Daher kann das in Schritt a) erhaltene Rohgas direkt in Schritt c) eingesetzt werden, wobei Blausäuresalz-Lösungen mit keiner oder nur geringer Eigenfarbe erhalten werden.

25 Es ist jedoch auch möglich, den in Schritt a) in geringen Mengen entstehenden Ammoniak durch Säurewäsche vor der Umsetzung in Schritt c) auszuwaschen. Als Säure kann jede mineralische Säure eingesetzt werden, bevorzugt Schwefel- oder Phosphorsäure.

30 Eine Säurewäsche von Formamid-haltigen Rohgasen ist dem Fachmann bekannt und kann gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden („Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“ 6th Edition, Kapitel HCN). Besonders bevorzugt ist die Wäsche mit Schwefelsäure, ganz besonders bevorzugt mit konzentrierter Schwefelsäure (95-96 gew.-%ige H₂SO₄).

40 Die Schwefelsäurewäsche wird im Allgemeinen so durchgeführt, dass das in Schritt a) erhaltene Rohgas durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet wird. Diese weist im Allgemeinen eine Temperatur von 5 bis 40 °C, bevorzugt 10 bis 30 °C, besonders bevorzugt 15 bis 25 °C auf.

Schritt c)

5 In Schritt c) erfolgt die Umsetzung (Neutralisation) des gemäß Schritt a) erhaltenen Rohgases oder gegebenenfalls die Umsetzung des nach Schritt b) erhaltenen Rohgases mit einem Metall-Hydroxid.

10 Als Metall-Hydroxid wird ein Hydroxid gemäß der Formel $M(OH)_x$ eingesetzt, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen x ist von der Oxidationsstufe von M abhängig und beträgt 1 oder 2.

15 Bevorzugt eingesetzte Alkalimetalle sind Li, Na und K, besonders bevorzugt Na und K, ganz besonders bevorzugt Na. Bevorzugt eingesetzte Erdalkalimetalle sind Mg und Ca, besonders bevorzugt Ca. Besonders bevorzugt wird als Hydroxid ein Hydroxid eingesetzt, worin M Na oder K bedeutet und x 1 ist. Bevorzugte Hydroxide sind somit NaOH und KOH, wobei NaOH ganz besonders bevorzugt ist. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Metallhydroxide eingesetzt werden.

20 Das Hydroxid wird in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt wird in Schritt c) somit eine Lösung von NaOH oder KOH in Wasser eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist eine Lösung von NaOH in Wasser.

25 Die Lösung des Hydroxids enthält im Allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% des eingesetzten Hydroxids.

Die Umsetzung in Schritt c) wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 5 bis 100 °C, bevorzugt 10 bis 80 °C, besonders bevorzugt 20 bis 60 °C durchgeführt.

30 Schritt c) wird im Allgemeinen so durchgeführt, dass das in Schritt a) bzw. gegebenenfalls in Schritt b) erhaltene Rohgas enthaltend Blausäure in eine wässrige Lösung geleitet wird, die ein Hydroxid $M(OH)_x$ enthält. Bevorzugte Hydroxide sind bereits vorstehend genannt.

35 Im Allgemeinen wird solange Rohgas enthaltend Blausäure in die Lösung enthaltend das Hydroxid eingeleitet, bis ein Überschuss an Hydroxid von im Allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% erreicht wird. Wenn der genannte Überschuss an Hydroxid erreicht ist, wird die Einleitung des Rohgases enthaltend Blausäure unterbrochen.

40

Es wird eine Lösung des gewünschten Blausäuresalzes in Wasser erhalten. Der Gehalt an Blausäuresalzen in der Lösung ist dabei abhängig von der eingesetzten Menge an Hydroxid in der Lösung.

5

Im Allgemeinen wird eine Lösung erhalten, die einen Gehalt an gewünschtem Blausäuresalz von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% aufweist.

- 10 Die erhaltene Lösung enthaltend das gewünschte Blausäuresalz weist eine APHA-Farbzahl (gemäß DIN 53 409) von im Allgemeinen ≤ 40 , bevorzugt ≤ 25 , besonders bevorzugt ≤ 6 auf.

- 15 Solche geringen Farbzahlen werden nur dann erreicht, wenn ein Rohgas enthaltend Blausäure eingesetzt wird, das gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wird, das heißt, dass der Formamid-Umsatz in Schritt a) $\geq 97\%$, bevorzugt $\geq 97,5\%$, besonders bevorzugt $\geq 98\%$ beträgt. Bei geringeren Formamid-Umsätzen werden Lösungen von Blausäuresalzen erhalten, die wesentlich höhere Farbzahlen aufweisen, wie in den anliegenden Beispielen gezeigt ist.

20

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens so durchgeführt, dass das Blausäure enthaltende Rohgas, das gemäß Schritt a) oder gegebenenfalls gemäß Schritt b) erhalten wird, mit einer Temperatur von im Allgemeinen 60 bis 150 °C, bevorzugt 80 bis 120°C, besonders bevorzugt 90 bis 110 °C, in einen Behälter, z.B. einen Rührbehälter, geleitet wird. In dem Behälter wird eine wässrige Lösung, vorgelegt, enthaltend ein Hydroxid, wobei bevorzugte Hydroxide und Hydroxidmengen vorstehend genannt sind. Schritt c) (Neutralisation) wird im Allgemeinen bei den vorstehend genannten Temperaturen durchgeführt, wobei z.B. eine externe Kühlung des Behälters erfolgen kann. Bevorzugt wird der Gehalt an freiem Hydroxid durch Probennahme regelmäßig kontrolliert, und bei dem vorstehend genannten Überschuss von Hydroxid wird die Gaseinleitung unterbrochen.

30

- Es ist jedoch ebenfalls möglich und von der vorliegenden Erfindung umfasst, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich oder semikontinuierlich durchzuführen. Geeignete Vorrichtungen und Verfahrensbedingungen zur kontinuierlichen oder semikontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, z.B. Rieselkolonnen gefüllt mit Einbauten (Füllkörpern, Packungen etc.) mit einer externen Kühlung, sind dem Fachmann bekannt.

35

40

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Lösungen können durch Zugabe von weiterem wässrigem Lösungsmittel weiter verdünnt werden oder durch dem Fachmann bekannte geeignete Verfahren aufkonzentriert werden. Es ist ebenfalls
5 möglich, das in Lösung erhaltene Blausäuresalz zu isolieren. Geeignete Verfahren zur Isolierung des Blausäuresalzes sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt werden die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Lösungen direkt oder nach geringfügiger weiterer Verdünnung weiter verwendet. Ganz be-
10 sondern bevorzugt beträgt der Gehalt an Blausäuresalzen in den zur Weiterverwendung bereit gestellten Lösungen 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 35 Gew.-%.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.
15

Beispiele

A Herstellung eines Rohgases enthaltend Blausäure

20 Beispiel A1 (erfindungsgemäß)

Ein 4,5 m langes Reaktionsrohr aus 1.4541-Stahl (V2A-Stahl) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm wird elektrisch auf eine konstante Außentemperatur von 520 °C gebracht. Das Reaktionsrohr besitzt eine
25 spezifische Oberfläche von 400 m²/m³. Der Innendruck im Rohr beträgt 100 mbar abs. und wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

In einem vorgeschalteten Verdampfer, der ebenfalls unter dem Reaktionsdruck steht, werden 1,3 kg/h Formamid bei 145 °C verdampft und auf den Kopf des Reaktions-
30 rohrtes geleitet. Zusätzlich wird an der Verbindung zwischen Verdampfer und Reaktionsrohr 13 NL Luft/h eingespeist.

Am Ende des Reaktionsrohres wird eine Probe genommen und diese auf ihre Bestandteile analysiert. Die Analyse ergab einen Umsatz des Formamids von 98,5 % und eine
35 Blausäureselektivität bezogen auf Formamid von 93,2 %.

Beispiel A2 (Vergleichsbeispiel)

Ein 4,5 m langes Reaktionsrohr aus 1.4541-Stahl (V2A-Stahl) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm wird elektrisch auf eine
40 konstante Außentemperatur von 500 °C gebracht. Das Reaktionsrohr besitzt eine spe-

zifische Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Der Innendruck im Rohr beträgt 200 mbar abs. und wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

5 In einem vorgeschalteten Verdampfer, der ebenfalls unter dem Reaktionsdruck steht, werden 2,4 kg/h Formamid bei 185°C verdampft und auf den Kopf des Reaktionsrohres geleitet. Zusätzlich wird an der Verbindung zwischen Verdampfer und Reaktionsrohr 18 NL Luft/h eingespeist.

10 Am Ende des Reaktionsrohres wird eine Probe genommen und diese auf ihre Bestandteile analysiert. Die Analyse ergab einen Umsatz des Formamids von 94,0 % und eine Blausäureselektivität bezogen auf Formamid von 93,8 %.

15 *B Herstellung von Blausäuresalz-Lösungen*

Beispiel B1a (erfindungsgemäß)

20 Prozessführung zur Herstellung des Blausäure enthaltenden Rohgases: Beispiel A1 (Formamid-Umsatz: 98,5 %; Blausäureselektivität: 93,2 %).

Die Zusammensetzung des in Beispiel A1 erhaltenen Rohgases ist wie folgt (in Gew.-%): 55,5 % HCN; 38,0 % Wasser; 1,5 % Formamid; 1,7 % NH_3 ; 2,9 % CO_2 ; 0,2 % H_2 ; 0,2 % CO.

25 Zur NH_3 -Entfernung wird das Rohgas durch eine gekühlte (20°C) konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Das auf diese Weise erhaltene Rohgas enthält kein nachweisbares NH_3 .

30 Die Neutralisation erfolgt derart, dass das HCN enthaltende Rohgas (Temperatur des Rohgases: 100°C) in einen 25 l Rührbehälter geleitet wird, in dem etwa 10 l einer 40 gew.-%igen wässrigen NaOH-Lösung vorgelegt werden. Während der Neutralisation bei 40°C (externe Kühlung) wird der Gehalt an freier NaOH ständig kontrolliert (Probenahme). Bei einem Überschuss von etwa 0,5 % NaOH wird die Gaseinleitung unterbrochen. Mit geringen Mengen Wasser wird ein Cyanidgehalt von 30 Gew.-%
35 eingestellt. Die so erhaltene Cyanidlauge weist eine APHA-Farbzahl von 1 auf.

Beispiel B2b (Vergleichsbeispiel)

40 Prozessführung zur Herstellung des Blausäure enthaltenden Rohgases: Beispiel A2 (Formamid-Umsatz: 94,0 %; Blausäureselektivität: 93,8 %).

Die Zusammensetzung des in Beispiel A2 erhaltenen Rohgases ist wie folgt (in Gew.-%): 53,0 % HCN; 36,0 % Wasser; 6,0 % Formamid; 1,7 % NH₃; 2,9 % CO₂; 0,2 % H₂; 0,2 % CO.

5

Zur NH₃-Entfernung wird das Rohgas durch eine gekühlte (20 °C) konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Das auf diese Weise erhaltene Rohgas enthält kein nachweisbares NH₃.

- 10 Die Neutralisation erfolgt derart, dass das HCN enthaltende Rohgas (Temperatur des Rohgases: 100 °C) in einen 25 l Rührbehälter geleitet wird, in den etwa 10 l einer 40 gew.-%igen wässrigen NaOH-Lösung vorgelegt werden. Während der Neutralisation bei 40 °C (externe Kühlung) wird der Gehalt an freier NaOH ständig kontrolliert (Probenahme). Bei einem Überschuss von etwa 0,5 % NaOH wird die Gaseinleitung
- 15 unterbrochen. Mit geringen Mengen Wasser wird ein Cyanidgehalt von 30 Gew.-% eingestellt. Die so erhaltene Cyanidlauge weist eine APHA-Farbzahl von 55 auf.

In Tabelle 1 sind weitere erfindungsgemäße Beispiele und Vergleichsbeispiele aufgeführt.

20

	Nr.	Umsatz ³⁾	HCN ⁴⁾	H ₂ O ⁵⁾	FA ⁶⁾	NH ₃ ⁷⁾	CO ₂ ⁸⁾	CO ⁹⁾	H ₂ ¹⁰⁾	Farbzahl ¹⁾ 1)
erfindungsgemäß	B1a	98,5	55,5	38,0	1,5	1,7	2,9	0,2	0,2	1
erfindungsgemäß	B1b ¹⁾	98,1	55,3	37,9	1,9	1,6	2,8	0,2	0,2	6
erfindungsgemäß	B1c ¹⁾	97,1	54,9	37,8	2,9	1,5	2,6	0,2	0,2	25
Vergleich	B2a ²⁾	96,2	54,5	37,3	3,8	1,5	2,5	0,2	0,1	45
Vergleich	B2b	94	53,0	36,3	6,0	1,7	2,7	0,2	0,2	55
Vergleich	B2c ²⁾	90,5	51,7	35,4	9,5	1,4	1,8	0,1	0,1	85

- 25 1) Beispiele B1b und B1c werden analog zu Beispiel B1a durchgeführt, wobei jeweils ein Blausäure enthaltendes Rohgas eingesetzt wird, das die in Tabelle 1 genannte Zusammensetzung aufweist;
- 2) Beispiele B2a und B2c werden analog zu Beispiel B2b durchgeführt, wobei jeweils ein Blausäure enthaltendes Rohgas eingesetzt wird, das die in Tabelle 1 genannte Zusammensetzung aufweist;

30

- 3) Formamid-Umsatz [%];
- 4) Gehalt an HCN in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 5) Gehalt an H₂O in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 5 6) Gehalt an Formamid (FA) in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 7) Gehalt an NH₃ in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 8) Gehalt an CO₂ in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 9) Gehalt an CO in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 10) Gehalt an H₂ in dem eingesetzten Rohgas [Gew.-%];
- 10 11) APHA-Farbzahl einer 30 gew.-%igen Lösung in Wasser (gemäß DIN 53 409)

Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass bei einem Formamid-Umsatz von < 97 % Lösungen von Blausäuresalzen erhalten werden, die eine wesentlich höhere APHA-Farbzahl aufweisen, als die Lösungen, die ausgehend von einem Blausäure enthaltenden Rohgas hergestellt werden, wobei der Formamid-Umsatz ≥ 97 % ist.

15

20

25

30

35

40

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Blausäuresalzen umfassend die Schritte
- 10
- a) Herstellung eines Rohgases enthaltend Blausäure durch Dehydratisierung von Formamid bis zu einem Formamid-Umsatz von $\geq 97\%$;
- b) gegebenenfalls Säurewäsche des in Schritt a) erhaltenen Rohgases;
- c) anschließende Umsetzung des in Schritt a) oder gegebenenfalls in Schritt b) erhaltenen Rohgases mit einer wässrigen Lösung eines Hydroxids, $M(OH)_x$, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 15 Alkalimetallen und Erdalkalimetallen und x von der Oxidationsstufe von M abhängig ist und 1 oder 2 bedeutet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Blausäure in Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff erfolgt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) des Verfahrens bei 300 bis 650 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 die Flächenbelastung 1 bis 100 kg Formamid/m² Reaktoroberfläche beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) des Verfahrens in einem Reaktor durchgeführt wird, der eine innere Reaktoroberfläche aus einem Stahl enthaltend Eisen sowie Chrom und Nickel
- 30 aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurewäsche in Schritt b) eine Schwefelsäurewäsche ist.
- 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass M in Schritt c) des Verfahrens ein Alkalimetall ausgewählt aus Li, Na und K bedeutet und x 1 ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- 40 das Hydroxid in Schritt c) des Verfahrens NaOH ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung des Hydroxids in Schritt c) des Verfahrens 5 bis 50 Gew.-% des Hydroxids enthält.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt c) bei 5 bis 100 °C durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40