

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 101954

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.05.76 (P. 189509)

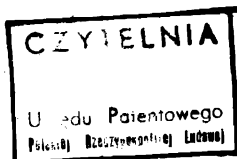
Pierwszeństwo: 15.05.75 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl².

C01C 3/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler,
Frankfurt (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania chlorocyjanu

Przedmiotem omawianego wynalazku jest sposób wytwarzania chlorocyjanu z cyjanowodoru i chlorowodoru.

Znane jest z opisów patentowych RFN nr nr 2027957 i 2131383 wytwarzanie chlorocyjanu drogą reakcji cyjanowodoru i chlorowodoru z nadtlaniem wodoru w obecności wodnego roztworu jonów miedziowych i żelazowych jako katalizatorów.

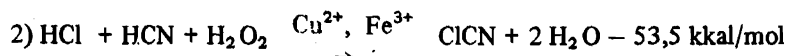
Reakcja przebiega z wydajnością około 90–92% w odniesieniu do cyjanowodoru, przy czym ciągle występujący nieznaczny rozkład nadtlenu wodoru i utleniające zmydlenie cyjanowodoru są przyczyną występowania w gazowym chlorocyjanie do 5% wagowych tlenu i do 5% wagowych dwutlenku węgla.

Przy trimeryzacji chlorocyjanu do chlorku cyjanurowego tlen występujący w chlorocyjanie wpływa na zwiększenie zużycia węgla aktywnego, co utrudnia wytwarzanie chlorku cyjanurowego w sposób ciągły, gdyż częściej należy przerywać proces celem wymiany węgla.

Stwierdzono, że chlorocyjan praktycznie nie zawierający tlenu i azotu wytwarza się w sposób całkowicie ciągły, jeśli cyjanowódór i chlorowódór względnie kwas solny poddaje się reakcji pod zwiększonym ciśnieniem z nadtlaniem wodoru w środowisku wodnym w obecności jonów miedziowych i żelazowych. Tak otrzymuje się chlorocyjan pozbawiony tlenu i azotu. Przy tym ewentualnie reagenty takie, jak chlorowódór względnie kwas solny całkowicie albo częściowo wytwarza się bezpośrednio we wprowadzanym do obiegu roztworze katalizatora, składającym się z jonów miedziowych i żelazowych, przez reakcję chloru z cyjanowodorem, którą można prowadzić zarówno pod ciśnieniem jak też metodą bezciśnieniową.

Korzystne jest tworzenie się chlorowodoru względnie kwasu solnego w takim miejscu obiegu, w którym medium obiegowe praktycznie nie zawiera nadtlenu wodoru.

Reakcje przebiegają według poniższych wzorów:



Korzyścią prowadzenia procesu według obu równań 1 i 2 jest to, że chlor całkowicie przechodzi w chlorocyjan bez otrzymywania przy tym kwasu solnego, który musi być oddzielany. Odpada tu więc także przygotowanie pomieszczenia magazynowego na kwas solny. Reakcję 2 można prowadzić w reaktorze przedstawionym na fig. 3. Obydwie reakcje 1 i 2 można prowadzić albo w reaktorze przedstawionym na fig. 1 albo każdą z reakcji osobno w oddzielnym reaktorze, jak to jest pokazane na fig. 2.

Jak już wspomniano chlorowanie cyjanowodoru można prowadzić pod zwiększonym ciśnieniem albo normalnym.

Korzystnie reakcję ewentualnie także chlorowania cyjanowodoru prowadzi się pod ciśnieniem 1,5–16 parów, a zwłaszcza 2–4 barów.

Zaskakujący jest fakt, że stosowanie zwiększonego ciśnienia nie tylko nie hamuje przebiegu reakcji powstawania chlorocyjanu, ale nawet jeszcze je ułatwia, chociaż ze wzoru sumarycznego 2 należało oczekiwać przeciwnego skutku, ponieważ przy ciśnieniu 1 bara chlorocyjanian ulatnia się z roztworu reakcyjnego i to mogłoby mieć wpływ na równowagę reakcji.

Okazało się natomiast, że przy stosowaniu zwiększonego ciśnienia chlorocyjanian rozpuszcza się całkowicie w roztworze reakcyjnym i przemiana cyjanowodoru oraz przez to wydajność chlorocyjanianu znacznie wzrasta.

Poza tym nie przewidywano, że reakcja chlorowania według równania 1 przebiegnie w roztworze katalizatora pod ciśnieniem bez reakcji ubocznych.

Oddzielanie chlorocyjanu od tlenu, azotu i większości dwutlenku węgla prowadzi się na podstawie dużej różnicy między rozpuszczalnością w roztworze reakcyjnym pod zwiększonym ciśnieniem chlorocyjanu i powstałego z nieznacznego rozkładu nadtlenu wodoru tlenu, a mianowicie nie rozpuszczalne w roztworze reakcyjnym gazy, jak tlen, azot i dwutlenek węgla odciąga się w górnej części reaktora. Gazy te uwalnia się od chlorocyjanu w płuczce ciśnieniowej i odciąga przez zawór ciśnieniowy.

W ten sposób przez rozprężenie roztworu reakcyjnego wytwarza się chlorocyjan w postaci gazowej, który prawie nie zawiera tlenu i bez jakiegokolwiek dalszego oczyszczania, a tylko po uprzednim wysuszeniu można poddać trimeryzacji celem wytworzenia chlorku cyjanurowego.

Proces wytwarzania chlorocyjanu według wynalazku prowadzi się również w sposób całkowicie ciągły, jak według opisu patentowego RFN nr 2027957 i 2131383, to znaczy użyty roztwór katalizatora, składający się z jonów miedziowych i żelazowych, oddziela się w czasie procesu i ponownie zawraca do reakcji.

Również w tym przypadku wodę wprowadzaną do obiegu z nadtlenkiem wodoru i kwasem solnym należy odciągać razem z wodą powstającą w czasie reakcji. Można to prowadzić metodami podanymi w opisie patentowym RFN nr 2131383.

Nadzwyczaj korzystne okazało się usuwanie z obiegu wody wprowadzonej z reagentami oraz wody powstającej w czasie reakcji razem z roztworem katalizatora, a mianowicie przez wymienniczkę jonową, przy czym wymienniczkę jonową wiąże jony miedziowe i żelazowe, a ściekający roztwór odrzuca się. Przez taki sposób postępowania odzyskuje się jony miedziowe i żelazowe, ale roztwór obiegowy tylko do pewnego poziomu jest nasycony w tworzący się w roztworze katalizatora przez utleniające zmydlanie cyjanowodoru chlorek amonowy, ponieważ nie wiąże go wymienniczkę jonową, a jest usuwany razem ze ściekami.

Korzystne okazało się nieco zmienione postępowanie, polegające na tym, że do reakcji używa się ciekły cyjanowodor stabilizowany kwasem fosforowym. W tym przypadku wymienniczkę jonową po podaniu zbyt stężonego roztworu katalizatora traktuje się kwasem mineralnym nie natychmiast, ale dopiero po uprzednim przemyciu pośrednimi substancjami o odczynie alkalicznym, jak rozcieńczonymi ługami alkalicznymi albo roztworami soli o odczynie alkalicznym, jak na przykład węglanami albo octanami.

Jako wymienniczkę jonową stosuje się handlowe wymienniczkę kationową, przy czym odpowiednie są żywice jonitowe na bazie polistyrenu albo układu polistyren–dwiwinylobenzen. Korzystnie stosuje się makroporowate wymienniczkę na bazie polistyrenu ze słabo kwasowymi aktywnymi grupami wymiennymi.

Po nasyceniu roztworem katalizatora wymienniczkę przemywa się, jony miedziowe i żelazowe oddziela rozcieńczonym kwasem mineralnym, korzystnie 1–10% wagowo wodnym kwasem solnym, a następnie zawraca je do obiegu w stężonej postaci omawianego roztworu katalizatora.

Im wyższe stężenie posiada wprowadzany roztwór katalizatora, tym więcej wody można odciągnąć na jednostkę czasu.

W celu utrzymania stale optymalnego stężenia katalizatora bardzo korzystne jest odciąganie w sposób ciągły oraz ciągłe zawracanie zregenerowanego roztworu katalizatora.

Przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku pożądanym jest utrzymywanie w czasie trwania reakcji wartości pH 0,1–0,5, a zwłaszcza 0,25–0,35 oraz ustawienia temperatury w granicach 40–60°C, zwłaszcza około 50°C.

Ciepło wydzielane w czasie reakcji wykorzystuje się częściowo do utrzymania temperatury reakcji, a nadmiar jego musi być odprowadzony przez chłodzenie.

Przez stosowanie wyżej wymienionych zabiegów można uniknąć w dużej mierze tworzenie się dwucyjanu oraz utrzymuje się w wąskich granicach rozkład nadtlenu wodoru.

Cyjanowódór używa się do reakcji w zwykłej postaci, zwłaszcza w postaci gazowej albo ciekłej. Chlorowódór stosuje się także w postaci gazowej albo jako wodny roztwór zawierający 0,5–36% wagowych chlorowodoru, korzystnie 8–20% wagowych. Nadtlenek wodoru stosuje się w postaci handlowych roztworów, na przykład jako roztwór zawierający 25–95% wagowych, korzystnie 30–50% wagowych nadtlenu wodoru.

Reagenty należy stosować mniej więcej w stechiometrycznych ilościach, na przykład cyjanowódór, chlorowódór i nadtlenek wodoru po 0,9–1,1 mola.

Wydajność chlorocyjanu w odniesieniu do nadtlenu wodoru jest najkorzystniejsza przy optymalnym stężeniu katalizatora, która wynosi 0,077 mola miedzi na litr roztworu obiegowego i 0,0125–0,025 mola żelaza na litr. Można stosować większe albo mniejsze stężenia, ale to nie ma korzystnego wpływu na wydajność chlorocyjanu. Na ogół stosuje się po 0,5–0,005 mola miedzi i żelaza na litr roztworu obiegowego.

Reakcję prowadzi się w zwykłych rurach reakcyjnych, które jednak zaopatrzone są w górnej części w zawór spustowy dla gazów odlotowych.

W sposobie według wynalazku przemiana cyjanowodoru do chlorocyjanu jest znacznie większa w porównaniu z procesem prowadzonym pod normalnym ciśnieniem, przez co zmniejsza się znacznie udział cyjanowodoru w gazie i jednocześnie otrzymuje się chlorocyjan z większą wydajnością.

Poza tym wytworzony chlorocyjan praktycznie nie zawiera tlenu tak, że reakcję triomeryzacji jego do chlorku cyjanurowego przeprowadza się znacznie prościej niż dotychczas.

Dalszą korzyścią bezpośredniego chlorowania cyjanowodoru w porównaniu z dotychczas stosowanym sposobem reakcji jest to, że otrzymany przy chlorowaniu kwas solny można natychmiast przeprowadzić w chlorocyjan i odpada przez to oddzielanie kwasu solnego. Sposób według wynalazku objaśniają bliżej następujące przykłady, w których procenty odnoszą się do procentów wagowych.

P r z y k ł a d I. Do aparatury technicznej przedstawionej na fig. 1 wprowadza się do obiegu przez reaktor I, jego górną część II, komorę rozprężania III i płuczkę VI 45 litrów wodnego roztworu, zawierającego na 1 litr 13,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 6,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Przez przewód 1 dozuje się 1,6 kg/godzinę ciekłego cyjanowodoru stabilizowanego 0,1% H_3PO_4 i roztwór ten przesyła się przewodem 8 za pomocą pompy 8a do reaktora I. Przewodem 3 dodaje się gazowy chlor w ilości 2,0 kg/godzinę, przez co połowa ilości cyjanowodoru przekształca się w chlorocyjan i chlorowódór.

Powstający gazowy chlorocyjan stwarza w zamkniętym zaworem ciśnieniowym 5a reaktorze I z górną częścią II i w płuszcze ciśnieniowej V ciśnienie około 3 bary, pod którym chlorocyjan przechodzi do roztworu w ilości do 5%. Roztwór katalizatora, zawierający chlorocyjan kieruje się przez przewód 6 i zawór rozprężający 6a do komory rozprężania III.

Następnie roztwór, zawierający około 1–2% chlorocyjanu zawraca się przewodem 7, przez płuczkę VI, przewód 8 i pompę 8a do reaktora I. Przewodem 2 dodaje się tu 2,22 kg/godzinę 50% nadtlenu wodoru, co stanowi 10% nadmiar w stosunku do ilości równoważnikowej. Nadtlenek ten przekształca kwas solny otrzymany z reakcji chlorowania w reaktorze II z drugą połową ilości cyjanowodoru również w chlorocyjan.

W procesie ciągłym do wytwarzania chlorocyjanu zużywa się więc ciągle w roztworze obiegowym, zawierającym katalizator, całkowitą ilość cyjanowodoru i kwas solny powstający podczas chlorowania i przy tym wartość pH w cyrkulującym roztworze jest stale utrzymywana na poziomie 0,25–0,35.

Mieszanka gazów, takich jak tlen, azot i dwutlenek węgla, utworzona przez nieznaczny rozkład nadtlenu wodoru i przez utleniające zmydlenie cyjanowodoru, zbiera się w górnej części II reaktora I i stąd udaje się przewodem 5 do płuczki ciśnieniowej V, gdzie zostaje odmyta od chlorocyjanu i wypuszczona przez zawór ciśnieniowy 5a. Roztwór potrzebny do płuczki ciśnieniowej pobiera się z komory rozprężania III przewodem 10 i zaworem 10a, odgazowuje go w kolumnie IV i przesyła przewodem 11 za pomocą pompy 11a do płuczki ciśnieniowej V. Stąd udaje się on przewodem 13 przez pompę 13a z powrotem do reaktora I.

Wodę wprowadzoną do roztworu obiegowego z nadtlakiem wodoru odciąga się razem z wodą powstającą w czasie reakcji przewodem 9 i przez zawór rozprężający kieruje do VII celem odgazowania, przy czym wyprowadzenie przewodu 9 znajduje się poniżej przewodu 3 doprowadzającego gazowy chlor.

Pobrany z oznaczonego miejsca roztwór katalizatora zawiera tam tylko jeszcze około 0,4% chlorowodoru, a nie zawiera już nadtlenu wodoru.

Ten roztwór katalizatora po odgazowaniu w kolumnie VII kieruje się przewodem 15 i przez zawór 4a albo 4b do wymienników jonowych VIII, gdzie uwalnia się go od jonów miedziowych i żelazowych, a następnie przewodem 16 kieruje do ścieków. Każdorazowo nasyconą kolumnę wymiennika regeneruje się w ten sposób, że

najpierw przemywa ją 0,5% wodnym ługiem sodowym w celu usunięcia kwasu fosforowego, a następnie wprowadza przewodem 4 10% kwas solny celem odzyskania jonów miedziowych i żelazowych. Świeżo uzyskany roztwór katalizatora zawraca się do obiegu przewodem 17 za pomocą pompy 17a oraz przewodem 8.

Gaz wychodzący z IV przewodem 12 oraz z VII przewodem 14 zawiera obok chlorocyjanu głównie nie przereagowany w reaktorze I cyjanowodor, który w VI zostaje wymyty i zawrócony do reaktora I przewodem 8 za pomocą pompy 8a.

Przykład II. W aparaturze technicznej przedstawionej na fig. 2 wprowadza się do obiegu przez reaktor utleniania I, komorę rozprężania III, reaktor chlorowania II, komorę rozprężania IV i z powrotem do reaktora I 65 litrów wodnego roztworu, zawierającego w 1 litrze 13,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 6,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Przewodem 1 dozuje się 0,8 kg/godzinę ciekłego cyjanowodoru stabilizowanego 0,1% kwasu ortofosforowego i roztwór ten chloruje się do chlorocyjanu w reaktorze II przez dodanie przewodem 4 2,0 kg chloru na godzinę.

Tak powstający chlorocyjan wytwarza w reaktorze zamkniętym ciśnieniowym 11a ciśnienie około 3 bary, pod którym chlorocyjan przechodzi do roztworu w ilości do 5%. Przy przekroczeniu ustalonego ciśnienia roztwór przechodzi do komory rozprężania IV, gdzie zawartość chlorocyjanu w nim spada do 1–2%. Rozprężony roztwór kieruje się przez pompę 12a do reaktora utleniania I, potem dozuje się do niego przewodem 2 cyjanowodor w ilości 0,8 kg/godzinę.

Przewodem 3 wprowadza się 2,22 kg/godzinę 50% nadtlenu wodoru, co stanowi 10% nadmiar i wówczas utworzony w reaktorze II kwas solny (1,08 kg HCl) reaguje z cyjanowodorem dając również chlorocyjan. Powstające gazy wytwarzają również w reaktorze I ciśnienie około 3 bary, które jest stale utrzymywane przez zawór ciśnieniowy 6a. Roztwór katalizatora z rozpuszczonym w nim pod ciśnieniem chlorocyjanem kieruje się przez zawór rozprężający 7a do komory rozprężania III, skąd uwolniony chlorocyjan uchodzi przewodem 21, łączy się z chlorocyjanem z przewodu 22 prowadzącego z komory rozprężania IV i razem kierowane są do suszenia, a następnie do trimeryzacji.

Rozprężony w III roztwór kieruje się przewodem 8 do płuczki VII, gdzie gaz odlotowy pochodzący z odgazowania z kolumny V i VIII zostaje odmyty od cyjanowodoru. Ciecz przemywającą prowadzi się przewodem 10 za pomocą pompy 10a do reaktora chlorowania II.

Kwaśny roztwór katalizatora przechodzi z komory rozprężania IV przewodem 13 i przez zawór 13a do V celem odgazowania i stąd przewodem 14 i przez pompę 14a do płuczki ciśnieniowej VI, gdzie wymywa chlorocyjan z wypuszczanej zaworem 6a mieszaniny gazowej, składającej się z tlenu, azotu i dwutlenku węgla. Roztwór wymywający kieruje się przewodem 15 za pomocą pompy 15a do reaktora I.

Ścieki, zawierające 0,3–0,4% kwasu solnego odciąga się z III przewodem 9 i zaworem 9a, odgazowuje w VIII i kieruje przewodem 16 przez zawór 5a względnie 5b do wymienników jonowych IX, gdzie zatrzymane zostają jony miedziowe (Cu^{2+}) i żelazowe (Fe^{3+}).

Ponieważ wymiennicz jonowy zatrzymuje obok jonów miedziowych i żelazowych również kwas fosforowy, kwas ten najpierw wymywa się 0,5% wodnym ługiem sodowym, a dopiero potem eluuje się jony miedziowe i żelazowe i zawraca je do obiegu.

Ścieki kieruje się przewodem 23 do kanału, przy czym ilość ich wynosi 2 litry/godzinę.

Jako wymiennicze jonowe stosuje się znajdujące się w handlu kationowe wymiennicze jonowe. Odpowiednie są więc żywice jonitowe na bazie polistyrenu albo układu polistyren–dwuwinylobenzen. Korzystne są makroporowate wymiennicze na bazie polistyrenu ze słabo kwasowymi aktywnymi grupami wymiennymi.

W celu oddzielenia kwasu fosforowego stosuje się poza ługami alkalicznymi roztwory soli o odczynie alkalicznym, jak na przykład węglany albo octany metali alkalicznych.

Przykład III. Do pracującej w sposób ciągły aparatury przedstawionej na fig. 3 wprowadza się do obiegu przez reaktor I, komorę rozprężania II, płuczkę III, kolumnę do odgazowywania IV i płuczkę ciśnieniową V, 40 litrów roztworu zawierającego w 1 litrze 13,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 3,35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Przewodem 1 dodaje się gazowy cyjanowodor w ilości 1,6 kg/godzinę do znajdującego się w przewodzie 10 roztworu reakcyjnego, który przesyła się za pomocą pompy 10a do reaktora I. Do reaktora I wprowadza się przewodem 3 za pomocą pompy 3a 50% wodny roztwór nadtlenu wodoru w ilości 4,301 kg/godzinę, to znaczy 10% nadmiar w stosunku do stechiometrycznej ilości, a przez przewód 2 pompą 2a 10% wodny kwas solny w ilości 21,6 kg/godzinę.

Przez regulowanie dodawania kwasu solnego utrzymuje się pH roztworu w czasie reakcji dokładnie w granicach 0,25–0,35. Wyzwalający się chlorocyjan wytwarza w reaktorze I i płuczce ciśnieniowej V ciśnienie do 4 barów, które jest stale utrzymywane za pomocą zaworu ciśnieniowego 6a, znajdującego się na górze płuczki ciśnieniowej. W górnej części reaktora I zbiera się tlen wyzwalający się przez rozkład nadtlenu wodoru oraz powstające przez utleniające zmydlanie i reakcje następcze gazy, jak dwutlenek węgla i azot.

Temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie około 50°C. Chlorocyjan rozpuszczony pod wytworzonym ciśnieniem w roztworze katalizatora przechodzi przez przewód 7 i zawór rozprężający 7a do komory rozprężania II. Tu zmniejsza się stężenie chlorocyjanu w roztworze z około 5% do około 1–2% tak, że przy cyrkulacji wynoszącej około 100 litrów/godzinę może wydzielić się około 3,5 kg chlorocyjanu.

Część roztworu katalizatora otrzymanego w dolnej części komory rozprężania II kieruje się przewodem 9 przez zawór 9a do kolumny IV, gdzie zachodzi w temperaturze 100°C proces odgazowania chlorocyjanu, kwasu cyjanowodorowego i dwutlenku węgla. Na 1 godzinę ulega odgazowaniu 40 litrów roztworu katalizatora. Stąd przez przewód 12 za pomocą pompy 12a podaje się roztwór odgazowanego katalizatora w ilości 16 litrów/godz. do płuczki ciśnieniowej V, dokąd przewodem 5 dopływa zebrana u góry reaktora I mieszanina gazowa, którą odmywa się od chlorocyjanu i przez przewód 6 oraz zawór ciśnieniowy 6a rozpręża i wypuszcza.

Roztwór płuczający kierowany jest z powrotem do reaktora I za pomocą pompy 13a przewodem 13.

Ulatniający się z kolumny IV gaz zawiera oprócz chlorocyjanu i dwutlenku węgla jeszcze część nie przereagowanego w reaktorze I cyjanowodoru, który w płuczce III wymywany jest z mieszaniny gazowej rozprężonym roztworem katalizatora, wprowadzonym przez przewód 8.

Przemity gaz uchodzi przewodem 17 i po połączeniu się z gazem płynącym przewodem 18 udaje się do reakcji trimeryzacji przez wieżę suszącą, która nie jest pokazana na rysunku. Przepłucz z płuczki III kieruje się z powrotem do reaktora I przez przewód 10, do którego dodaje się również cyjanowódór, poprzez pompę 10a razem z roztworem z płuczki ciśnieniowej V, dostarczonym przewodem 13 za pomocą pompy 13a.

Odciągnięcie ścieków w ilości 25 litrów/godzinę następuje w ten sposób, że odgazowany roztwór katalizatora kieruje się przez przewód 14 i zawór 14a, dowolnie zaworem 4a albo 4b do wymienników jonowych VI.

Tu zatrzymywane są jony miedziowe i żelazowe, a ścieki zawierające chlorek amonowy odprowadza się do kanału. Jony miedziowe i żelazowe odzyskuje się przez przemycanie 10% kwasem solnym kolumn wymienniczy na przemian nasyconych jonami metali.

Otrzymany w ten sposób świeży roztwór katalizatora zawraca się do reaktora I przewodem 15 za pomocą pompy 15a w celu utrzymania odpowiedniego stężenia jonów.

Przebieg wydajność chlorocyjanu wynosi w stosunku do cyjanowodoru 96,2% wydajności teoretycznej. Tak otrzymany chlorocyjan zawiera 0,1–0,3% dwucyjanu, 0,5% cyjanowodoru i mniej niż 0,5% dwutlenku węgla i azotu. Za pomocą analizy metodą chromatografii gazowej tlenu nie wykrywa się.

Przykład IV. W takiej samej aparaturze, jaka pokazana jest na fig. 3, w sposób opisany w przykładzie III wprowadza się do obiegu 40 litrów roztworu, zawierającego w 1 litrze 13,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 6,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Do reaktora I dodaje się przez przewód 1 i 10 za pomocą pompy 10a 1,6 kg/godzinę ciekłego cyjanowodoru stabilizowanego 0,1% H_3PO_4 . Cyjanowódór łączy się w przewodzie 10 z roztworem reakcyjnym.

Przewodem 3 za pomocą pompy 3a wprowadza się do reaktora I 50% wodny nadtlenek wodoru w ilości 4,3 kg/godzinę, to jest 10% nadmiaru w stosunku do stechiometrycznej ilości, a przez przewód 2 pompą 2a dodaje się 27,0 kg 8% wodnego roztworu kwasu solnego. Wartość pH sprawdza się za pomocą elektrody pH i utrzymuje w granicach 0,25–0,35 przez odpowiednie dodawanie kwasu solnego.

Przebieg reakcji jest taki sam, jak opisany w przykładzie III. Ilość odprowadzanych ścieków wzrasta tu do około 30 litrów ze względu na użycie kwasu solnego o większym rozcieńczeniu.

Odciąganie następuje w sposób opisany w przykładzie III z tym uzupełnieniem, że z wymiennicza jonowego wymywa się najpierw kwas fosforowy przy użyciu 0,5% wodnego roztworu ługu sodowego, a dopiero potem eluuje się jony miedziowe i żelazowe w sposób opisany w przykładzie III i zawraca do reakcji.

Wydajność wynosi około 96% wydajności teoretycznej. Stopień czystości otrzymanego chlorocyjanu jest taki sam, jak podany w przykładzie III.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać bromocyjan.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorocyjanu drogą reakcji cyjanowodoru i chlorowodoru względnie kwasu solnego z nadtlenkiem wodoru w środowisku wodnym w obecności jonów miedziowych i żelazowych, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 1,5–16 barów.
3. Sposób według zastrz. 1, albo 2, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2–4 barów.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się przy wartości pH 0,1–0,5.
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się przy pH 0,25–0,35.
6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w temperaturze 40–60°C.
7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności 0,077 mola/litr jonów miedziowych oraz 0,0125–0,025 mola/litr jonów żelazowych.
8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodę wprowadzoną z reagentami oraz wodę wytworzoną podczas reakcji odciąga się z obiegu przez wymiennicze kationowe razem z roztworem katalizatora składającego się z jonów miedziowych.
9. Sposób według zastrz. 1, albo 8, z n a m i e n n y t y m, że jako wymiennicze kationowe stosuje się makroporowate wymiennicze na bazie polistyrenu ze słabo kwasowymi aktywnymi grupami wymiennymi.
10. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku obecności kwasu fosforowego w odciągającym roztworze katalizatora traktowanie wymiennicza kationowego kwasem mineralnym prowadzi się po uprzednim traktowaniu go substancjami o odczynie alkalicznym.
11. Sposób wytwarzania chlorocyjanu drogą reakcji cyjanowodoru i chlorowodoru względnie kwasu solnego z nadtlenkiem wodoru w środowisku wodnym w obecności jonów miedziowych i żelazowych, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym reagenty takie, jak chlorowódor względnie kwas solny całkowicie albo częściowo wytwarza się bezpośrednio we wprowadzanym do obiegu roztworze katalizatora, składającego się z jonów miedziowych i żelazowych, przez reakcję chloru z cyjanowodem, prowadzoną ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem.
12. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że proces i ewentualnie także chlorowanie cyjanowodoru prowadzi się pod ciśnieniem 1,5–16 barów.
13. Sposób według zastrz. 11, albo 12, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się pod ciśnieniem 2–4 barów.
14. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że wodę wprowadzoną z reagentami i tworzącą się w czasie reakcji odprowadza się z obiegu razem z roztworem katalizatora, składającego się z jonów miedziowych i żelazowych, przez wymiennicze kationowe.
15. Sposób według zastrz. 14, z n a m i e n n y t y m, że jako wymiennicze kationowe używa się makroporowate wymiennicze na bazie polistyrenu ze słabo kwasowymi aktywnymi grupami wymiennymi.
16. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku obecności kwasu fosforowego w odprowadzanym roztworze katalizatora traktowanie wymiennicza kationowego kwasem mineralnym następuje po uprzednim traktowaniu go substancjami o odczynie alkalicznym.

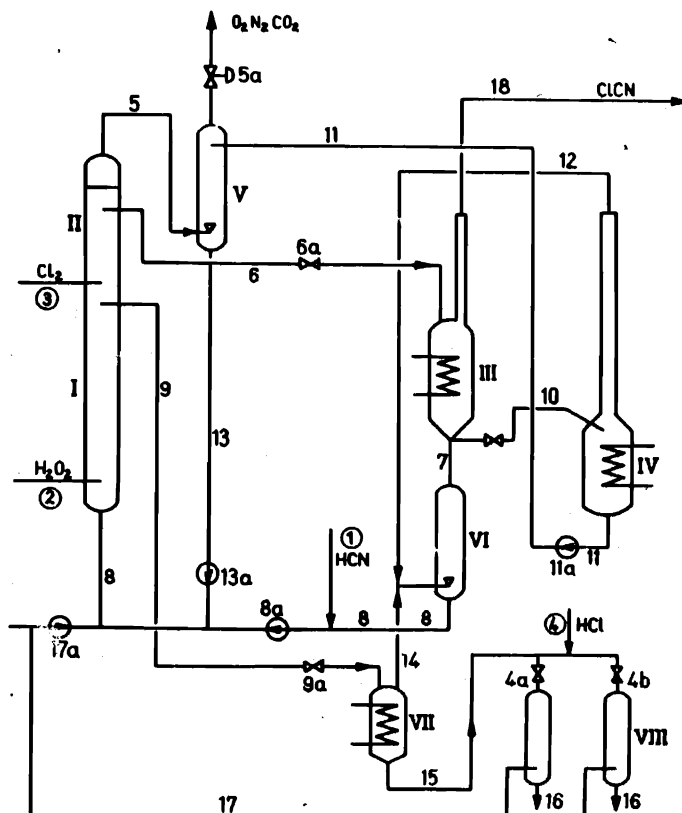


Fig. 1

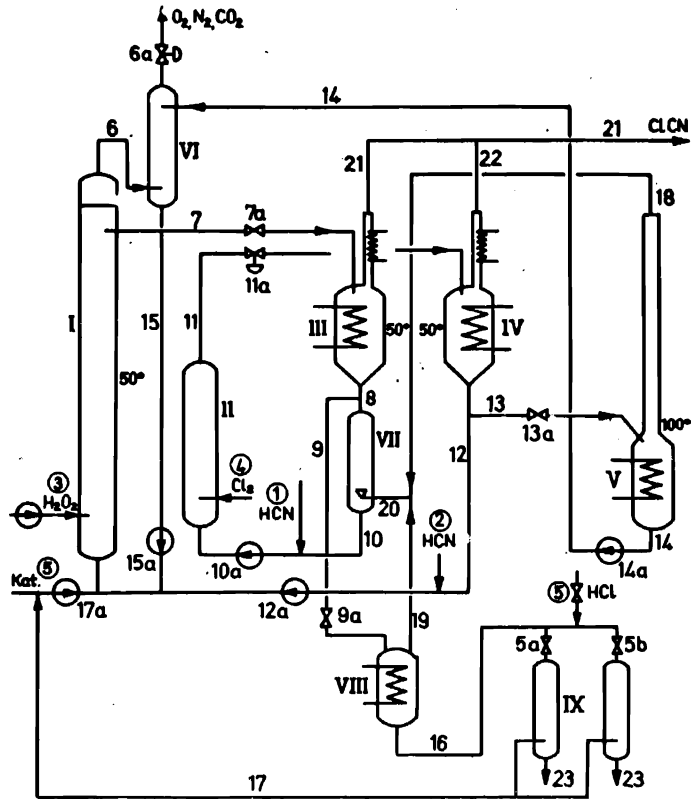


Fig. 2

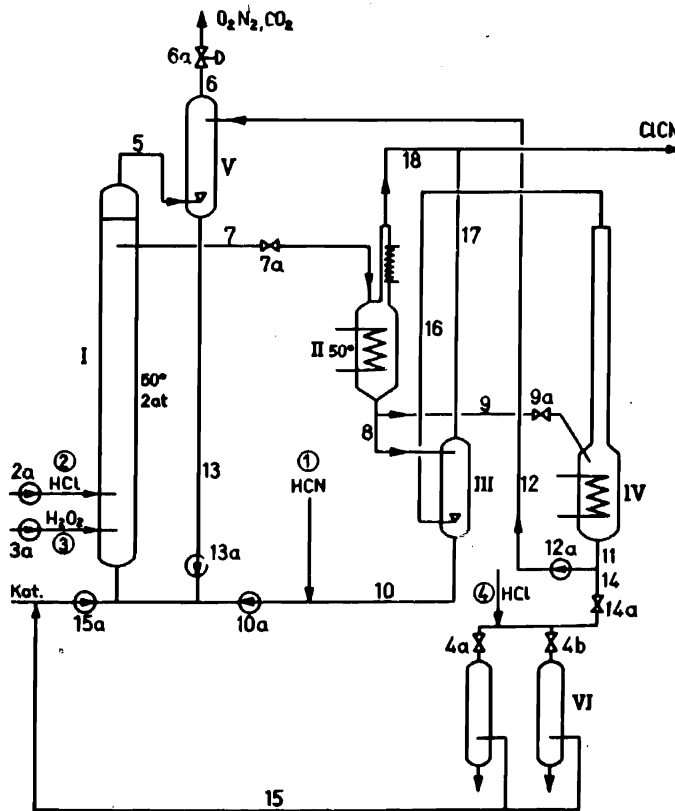


Fig. 3