

Warszawa, 24 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 01 c 3/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21780.

Kl. 12 k, 9

12 k, 3/02

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
(Oberhausen - Holten, Niemcy).

Sposób wytwarzania kwasu cyjanowodorowego.

Zgłoszono 2 grudnia 1933 r.

Udzielono 3 lipca 1935 r.

Pierwszeństwo: 3 grudnia 1932 r. (Niemcy).

Proponowano już wytwarzanie kwasu cyjanowodorowego i wodoru z metanu i amonjaku przy stosowaniu katalizatorów. Próby wykonywano przy normalnem ciśnieniu, przyczem okazało się, że w końcowym gazie zawartość kwasu cyjanowodorowego jest bardzo mała, mianowicie poniżej 10% w stosunku do wprowadzonego amonjaku. Znane są prace nad przemianą metanu i amonjaku na kwas cyjanowodorowy pod działaniem wyładowań elektrycznych o wysokiem napięciu. Próbowano również przemieniać amonjak i metan na wzmiankowany kwas przy dodawaniu tlenu do urządzeń katalitycznych. Pierwszy sposób daje niskie wydajności, niewystarczające pod względem tech-

nicznym. Drugi sposób ma tę wielką wadę, że do przeprowadzenia reakcji należy doprowadzać ciepło przez ogrzewanie elektryczne. Trzeci sposób obok konieczności stosowania katalizatorów, które zawsze jest połączone z trudnościami, np. użyciem specjalnych urządzeń oczyszczających, ma tę wadę, że wskutek oddziaływania tlenu obok kwasu cyjanowodorowego otrzymuje się gaz końcowy, zupełnie bezwartościowy.

Okazało się, że kwas cyjanowodorowy można wytwarzać w sposób prosty z metanu względnie węglowodorów o wyższym cięzarze cząsteczkowym, jak metanu i amonjaku, zmieszanymi ze sobą albo z innymi gazami. Charakterystyczną cechą sposobu jest to,

że mieszanina gazowa, ulegająca przemianie i zawarta w szczelnych naczyniach ogrzewczych, zostaje poddana przez krótki czas działaniu ciepła w wysokich temperaturach, przyczem w przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się ciśnienie zmniejszone. Proces prowadzi się w temperaturach pomiędzy około 800° i około 1600°C. W temperaturach pomiędzy 1300 i 1500° wydajność kwasu cyjanowodorowego wzrasta wraz z temperaturą. Jeżeli mieszanina gazowa, zawierająca jedną cząsteczkę amoniaku na dwie cząsteczki metanu, zostaje ogrzana przez 0,06 sekundy do 1250°, to wytwarzania się kwasu cyjanowodorowego nie można spostrzec. W 1300° na kwas cyjanowodorowy przetworzone zostaje 20% amoniaku. Taką samą wydajność otrzymuje się w około 1380°, jeżeli mieszanina gazowa zostaje utrzymana w tej temperaturze przez 0,03 sekundy. W 1500° otrzymuje się tę samą wydajność przy ogrzewaniu w przeciągu 0,01 sekundy. Z drugiej strony, przy ogrzewaniu mieszaniny do 1380° w przeciągu 0,065 sekundy na kwas cyjanowodorowy zamienia się 45% amoniaku, a w 1500 — 75%. Temperatura może być podniesiona do 1600° i wyżej. Wyższe temperatury wogóle zwiększają wydajność.

Przy tym czysto termicznym sposobie może być stosowane ciśnienie zmniejszone pomimo stosowania wysokich temperatur, chociaż stosowanie zmniejszonego ciśnienia powinno teoretycznie powodować rozkład amoniaku i chociaż idzie tu o połączenie dwóch składników na cząsteczkę HCN . Dzięki stosowaniu ciśnienia zmniejszonego wydajność, wynoszącą przy normalnem ciśnieniu i przy stosowaniu katalizatorów 10%, można podnieść do 60% bez użycia katalizatorów. Stwierdzono, że jednocześnie z wytwarzaniem kwasu cyjanowodorowego przemiana danych węglowodorów na węglowodory z większą zawartością węgla, przeważnie na acetylen, znana sama przez się, ulega korzystnemu wpływowi obecności amoniaku. Wyjaśnić to korzystne oddziaływanie moż-

na tem, że przez rozkład amoniaku wytwarza się wolny wodór, który ustala równowagę związków, powstających przy tworzeniu się węglowodorów o wyższej zawartości węgla. Przez regulację ilości amoniaku stosunek ilości wytworzonego kwasu cyjanowodorowego do ilości węglowodorów wytwarzanych, głównie acetyleny, może być zmieniany w zależności od stosowanej temperatury i szybkości przepływu gazu. Zawartość amoniaku, przetwarzanego na kwas cyjanowodorowy, jest tem większa, im stężenie amoniaku w stosowanej mieszaninie gazowej jest mniejsze.

Metan, który nie zostaje przetworzony na kwas cyjanowodorowy, zostaje częściowo przemieniony na acetylen. Procentowa zawartość acetyleny w produkcie reakcji jest tem większa, im większy jest nadmiar CH_4 w mieszaninie wyjściowej.

Przy przemianie węglowodoru na acetylen proponowano już dodawanie wodoru, lecz wodór grał przytem rolę substancji ochronnej, nieprzyjmującej udziału w reakcji. Wodór musiał być również ogrzany i wywierał niekorzystny wpływ na wyniki termiczne sposobu, gdy natomiast wodór, powstający przy jednoczesnem tworzeniu się kwasu cyjanowodorowego, działa stabilizująco, wskutek czego nie występuje specjalne obciążenie procesu termicznego, a przy jednoczesnem otrzymywaniu wartościowego pod względem technicznym produktu zostaje wywarty korzystny wpływ na wytwarzanie się dalszego wartościowego produktu technicznego. Godne uwagi są wysokie wydajności, osiągane sposobem według wynalazku. Przez rurę o średnicy 10 mm i 80 cm długości, ogrzaną do temperatury 1450° można przeprowadzić pod ciśnieniem 50 mm na godzinę 100 litrów metanu i 7,5 litrów amoniaku. Otrzymuje się gaz końcowy, zawierający 12,5% acetyleny i 2,7% HCN . Wydajność ta odpowiada przemianie 60% wprowadzonego amoniaku na kwas cyjanowodorowy i 36% metanu na acetylen. Po usunięciu kwa-

su cyjanowodorowego i acetyleny pozostaje gaz o składzie 46,6% CH_4 , 52% H_2 , 1,4% N_2 , który może być użyty do dowolnych celów technicznych, np. do wytwarzania gazu świetlnego.

Przy wykonywaniu sposobu w rozmiarach laboratoryjnych stosowano aparaturę, przedstawioną na rysunku. Na rysunku tym 1 oznacza szybkościomierz, 2 — regulator ciśnienia, 3 — wieżę do suszenia, 4 — zawór redukujący, 5 i 6 — manometry, 7 — rurę reakcyjną, 8 — piec, 9 — termoelement, 10 — płóeczki z ługiem sodowym względnie z kwasem siarkowym, 11 — zawór dławiący i 12 — pompę próżniową.

Metan, użyty w poniżej przytoczonych próbach, zawierał 94% CH_4 , 0,7% $C H_m$, 1,0% O_2 , 0,2% CO , 0,5% H_2 i 3,6% N_2 . Amoniak z butli stalowej przechodził przez szybkościomierz 1 i regulator ciśnienia 2, po czym, po zmieszaniu się z metanem, przez wieżę 3, wypełnioną wodorotlenkiem potasu, i zawór 4 do rury reakcyjnej 7 o średnicy wewnętrznej 10 mm, wytworzonej z tlenku glinu, i umieszczonej w piecu o długości 800 mm. Mieszanina gazowa, wychodząca z rury 7, przechodziła albo przez płóeczki, napełnione ługiem sodowym względnie kwa-

sem siarkowym, albo bezpośrednio przez rurę 13 do pompy próżniowej. Gazy przed wejściem do rury i po wyjściu z niej znajdowały się w połączeniu z manometrami 5 i 6, w celu określenia spadku ciśnienia i średniego ciśnienia w komorze reakcyjnej. W pierwszej wieży zostaje wymyty kwas cyjanowodorowy, a w drugiej — amonjak nierozłożony. Kwas cyjanowodorowy, pochłonięty roztworem ługu sodowego w pierwszej wieży, po dodaniu jodku potasowego był miareczkowany azotanem srebra, natomiast ilość pochłoniętego amoniaku została ustalona przez miareczkowanie kwasem siarkowym. Podczas prób mierzony był czas wymywania i na zasadzie szybkości przepływu ustalono objętości zużytego metanu i amoniaku. Wypływający gaz, usuwany zapomocą pompy próżniowej, wolny od kwasu cyjanowodorowego i amoniaku, był mierzony i chwytyany do analizy.

Do wykonywania sposobu nadaje się urządzenie, opisane w patencie Nr 19851.

Stosowanie rur o większych średnicach przy użyciu ciśnienia zmniejszonego powoduje większe straty amoniaku i mniejsze wydajności, jak to widać z prób następujących:

Rura z sillimanitu o średnicy wewnętrznej 10 mm i długości 80 cm.

Temperatura w $^{\circ}C$	Ciśnienie mm Hg	Stosunek $CH_4 : NH_3$ przy doprowa- dzeniu gazów	Czas trwania reakcji w sek	% HCN stosowanego NH_3	% nierozło- żonego NH_3	% NH_3 roz- łożonego
1380	50	1,5	0,0318	19,6	52,5	27,9
1380	50	1,5	0,0455	25,0	48,0	27

Rura z sillimanitu o średnicy wewnętrznej 27 mm i długości 40 cm

1380	67	1,5	0,045	4,8	35	60,2
1380	67	1,5	0,101	17,4	10,7	71,9

Sillimanit jest to ogniotrwały materiał z zasadowego krzemianu glinowego, składający się z około 60% Al_2O_3 i 40% SiO_2 .

Jak widać z następnej tablicy, przedsta-

wiającej przemianę $2CH_4$ i $1NH_3$, wydajność kwasu cyjanowodorowego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Temperatura °C	Ciśnienie mm Hg	Czas trwania reakcji	% NH ₃ zmienionego na HCN	% CH ₄ zmienionego na HCN	% HCN w gazie końc.	Końcowy gaz po wymyciu			
						C ₂ H ₂ %	H ₂ %	CH ₄ %	N ₂ %
1380	58	0,0225	17	8,5	4,5	6,6	47,0	34,0	2,7
1380	58	0,0335	24,5	12,6	6,1	7,6	61,7	27,9	1,6
1380	55	0,049	36	18	7,0	7,5	70,0	19,7	2,8
1500	45	0,023	38	19	7,0	8,0	65,0	21,5	1,8
1500	45	0,0366	50	25	9,0	8,5	70,3	17,0	2,7
1500	45	0,0500	65	32	12,0	9,0	75,4	11,7	2,5

Straty amoniaku wskutek dysocjacji są tem niższe, im wyższa jest temperatura, jak to widać z tablicy następującej:

Tempe- ratura w °C	Czas trwania reakcji	% NH ₃ zmie- nionego na HCN	% NH ₃ niez- mienionego	% NH ₃ rozło- żonego
1250	0,0225	0,68	71	28
1250	0,0317	1,20	75	23,8
1250	0,047	2,6	67	30,0
1380	0,0225	17	60	23
1380	0,0335	24,5	54	21,5
1380	0,049	36	42,5	21,5
1500	0,023	38	45	17,0
1500	0,023	38	45	17,0
1500	0,0366	50	35	15
1500	0,0500	65	27	8

Szybkość rozkładu amoniaku jest przeto mniejsza od szybkości wytwarzania się metanu.

Stwierdzono dalej, że dysocjacja amoniaku w rurze nieużywanej na początku procesu jest znacznie większa, niż po dłuższym czasie pracy.

Wskazuje to następująca tablica, odnosząca się do doświadczenia, dokonanego w 1380° w rurze niewypełnionej z tego samego, co poprzednio, materiału, przyczem praca była prowadzona przy ciśnieniu 66 mm słupa rtęci.

Czas od chwili roz- poczęcia reakcji	Średnia ilość litrów CH ₄ na godz	Przeciętna ilość litrów NH ₃ na godzinę	Ilość litrów końcowego gazu na godz	% NH ₃ zmienionego w HCN	% NH ₃ rozłożonego
5	22,5	30	100	12,1	75
15	22,5	30	96	15,1	70
30	22,5	30	93	18,1	65
45	22,5	30	86	20,0	58
60	22,5	30	78	21,0	52
75	22,5	30	76	21,0	50

W niektórych przypadkach okazało się korzystnym dodawanie w małych ilościach gazów, zawierających tlen i nieprzyjmujących udziału w reakcji, np. pary wodnej, prawdopodobnie z tego powodu, że dzięki

temu w niektórych miejscach w przestrzeni reakcyjnej przypadkowo nie następuje rozkład katalityczny amoniaku na jego składniki.

Kwas cyjanowodorowy przed oddziale-

niem acetyleny może być usunięty z otrzymanej przy przemianie mieszaniny gazowej, np. przez wymycie ługiem sodowym. Przy stosowaniu, jako gazu wyjściowego, mieszaniny etanu z amonjakiem osiąga się w niższej temperaturze wydajności takie, jak przy

użyciu metanu. Poniższa tablica wskazuje, że wydajności, otrzymywane przy użyciu metanu w temperaturze 1400°C, przy zastosowaniu mieszaniny czystego etanu i amonjaku w stosunku 2 : 1 zostają osiągnięte przy 1300°C.

Temperatura	Ciśnienie mm Hg	Czas trwania reakcji w sek	% NH ₃ zmienionego na HCN	% NH ₃ nierozłożonego	Końcowy gaz po usunięciu HCN i NH ₃				
					C ₂ H ₂	H ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	N ₂
1300	45	0,024	12	68	24,7	59,9	—	9,8	1,2
1300	55	0,040	22	58	22,8	62,3	—	8,0	3,0
1400	45	0,0317	39	58	22,0	65,0	—	7,1	1,1

Przemiana acetyleny i amonjaku na kwas cyjanowodorowy jest łatwiejsza. Ponieważ przy pośrednim tworzeniu acetyleny z metanu albo innych węglowodorów, jako produkt uboczny, powstaje w nadmiarze wodór, przeto jako gaz wyjściowy została użyta mieszanina H₂ i C₂H₂. Naprzykład, w 1500° i pod stałym ciśnieniem 50 mm słupa rtęci może być osiągnięta prawie 100% przemiana NH₃ w HCN, a w 1250° szybkość reakcji jest tak nieznaczna, że techniczne zastosowanie tej temperatury nie może być brane w rachubę. Wynika to z poniższej tablicy, wyjaśniającej reakcję gazu z zawartością 16% C₂H₂, 16% NH₃ i 65% H₂ przy ciśnieniu pomiędzy 50—70 mm słupa rtęci.

Temperatura	Czas trwania reakcji	% NH ₃ zmienionego na HCN	% NH ₃ odzyskanego	% NH ₃ rozłożonego
1240	0,075	25	50	25
1300	0,06	37,5	48,5	14
1370	0,057	55	27,5	17,5
1500	0,054	90	5	5

Otrzymane wartości zostały stwierdzone przy przeprowadzaniu przemiany przez pewien czas.

Amonjak zostaje przemieniony na kwas cyjanowodorowy w stopniu tem większym, im mniejsze jest jego stężenie w gazie wyjściowym. Przy stosunku CH₂ do NH₃ = 1 : 1 w 1500° otrzymuje się kwas cyjanowodorowy z wydajnością 85% (w ciągu 0,054 sekundy), podczas gdy przy tym samym stosunku przy użyciu metanu (2 CH₄ : 1 NH₃) w ciągu 0,054 sekundy wydajność wynosiła 68%. Przy nadmiarze amonjaku wzrastają znacznie straty amonjaku, choć wskutek obecności wodoru w gazie występuje ustalenie równowagi w stosunku do prób z CH₄.

Zamiast czystego metanu albo innych węglowodorów i czystego amonjaku mogą być zastosowane gazy albo mieszaniny gazów, zawierające powyższe substancje, z tym samym wynikiem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu cyjanowodorowego, znamienny tem, że metan w mieszaninie z amonjakiem w naczyniu gazoszczelnem z ogniotrwałego materiału przy ciśnieniu zmniejszonym jest poddawany krótkotrwałemu ogrzewaniu do wysokiej temperatury bez użycia katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny

tem, że ogrzewanie trwa w ciągu $\frac{1}{1000}$ sekundy do kilku sekund w temperaturze, wynoszącej od około 800° do 1600°C , i pod ciśnieniem — około $\frac{1}{10}$ atmosfery.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że zamiast metanu używa się węglowodorów o wyższym od metanu ciężarze cząsteczkowym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że przemiana jest przeprowadzana w obecności obojętnego gazu, zawierającego tlen, np. pary wodnej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że jako naczynie do wykonywania przemiany stosowane są rury, ubogie w pory, gazoszczelne, wykonane z tlenku glinu albo z krzemianów, zawierających tlenek glinu, albo z tworzyw podobnych.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że stosuje się rury, posiadające średnicę około 5 — 15 mm.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że kwas cyjanowodorowy przez wymycie substancjami o odczynie alkalicznym jest oddzielany od gazów reakcyjnych, które również zawierają i inne związki węglowe, wytworzone przy przemianie, zwłaszcza acetylen, poczem końcowe gazy są przerabiane w dowolny sposób.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosunek wytworzonego kwasu cyjanowodorowego do wytworzonych obok tego węglowodorów, przeważnie acetylenu, zwiększa się przez powiększenie ilości doprowadzanego amoniaku względnie zmniejsza przez zmniejszenie tej ilości.

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

