



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222666

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 53/00

(22) Přihlášeno 10 10 78
(21) (PV 6583-78)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 10 77
(P 201478) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 09 85

(72) Autor vynálezu

MALINOWSKI ROMUALD dr., LEGOCKI JAN dr., GRZYWA EDWARD prof. dr.,
BUKOWSKA DANIELA, BRZOSTEK-NIEWCZAS MARIA, BUZHAK AMELIA,
VARŠAVA (PLR)

(73) Majitel patentu

INSTYTUT PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob oddělování chlorkyanu z plynných směsí, obsahujících převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor

Vynález se týká způsobu oddělování chlorkyanu z plynných směsí obsahujících převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor, kterýžto způsob spočívá v tom, že se plynná směs ochladí na teplotu v rozmezí od -75 do -25 °C, zkapalněná část směsi obsahující převážně chlorkyan a malé množství chlorovodíku a chloru se oddělí od nezkondenzované plynné fáze sestávající z chlorovodíku, chloru a malého množství chlorkyanu, načež se zkapalněná část směsi zahřívá při teplotě varu chlorkyanu.

Způsob podle vynálezu umožňuje oddělovat chlorkyan o čistotě až 99% při výtěžku až 98 %.

Chlorkyanu, získaného způsobem podle vynálezu, lze použít jako plnohodnotného poloproductu pro výrobu například kyanurchloridu, difenylguanidinu a jiných sloučenin.

Vynález se týká způsobu oddělování chlorkyanu z plyných směsí, které obsahují převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor, kterýžto chlorkyan je vhodný pro další chemické zpracování, například k získání kyanurchloridu.

V mnoha případech se získávají plyné směsi, v nichž jsou obsaženy převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor a z nichž se především musí odstranit chlorkyan. Například chlorací kyanovodíku plyným chlorem za zvýšené teploty a v přítomnosti kontaktního katalyzátoru se získá plyná směs, sestávající z ekvimolárních množství chlorkyanu a chlorovodíku a z menšího množství chloru, v závislosti na použitém nadbytku při chloraci, jakož i malé množství různých vedlejších produktů, jako jsou kysličník uhličitý, fosgen, dikyan a jiné. Plyná směs za kontaktním katalyzátorem obvykle obsahuje až 60 hmotnostních % chlorkyanu, více než 33 hmotnostních % chlorovodíku a několik hmotnostních % chloru.

Jiným příkladem jsou plyny, které vznikají při výrobě kyanurchloridu katalytickou trimerací chlorkyanu za zvýšené teploty a které obvykle obsahují přibližně 35 hmotnostních % chlorkyanu, asi 25 hmotnostních % chlorovodíku a asi 40 hmotnostních % chloru.

Vzhledem k vysokému obsahu souběžně obsažených plynů nemůže být takovýto chlorkyan odváděn přímo k dalšímu chemickému zpracování, nýbrž se nejprve musí podrobit čištění spočívajícímu v oddělení chlorkyanu ze směsi plynů po reakci nebo v odstranění souběžně obsažených nečistot, jimiž jsou především chlorovodík a chlor. Tyto operace se provádějí různými způsoby.

Podle německého patentu 1 940 290 se odstraňování nečistot provádí rozstříkáváním vody do plyného proudu, odcházejícího z kontaktního katalyzátoru a obsahujícího převážně chlorkyan a chlorovodík, čímž se z tohoto proudu vypere chlorovodík a získá se tak kyselina chlorovodíková, takže se oddělí plyný proud obsahující převážně chlorkyan. Chlorkyan, částečně rozpouštěný v kyselině chlorovodíkové se vyčene pomocí vzduchu a/nebo chloru. V praxi se jako odcházející proud získá kyselina chlorovodíková, zbavená chlorkyanu, o koncentraci v rozmezí 25 až 30 %.

Hlavní nevýhoda výše popsaného způsobu je nutnost přesného odstranění vlhkosti z odváděného chlorkyanu a ztráty chlorkyanu, k nimž dochází hydrolytickým rozkladem v kyselině chlorovodíkové.

Jiný způsob oddělování chlorkyanu, který je znám z patentových spisů USA 2 826 545 a 2 826 546, spočívá v absorpci chlorkyanu do některých ropných frakcí, v nichž je rozpustnost chlorovodíku velmi malá. Nepohlcený chlorovodík se pak absorbuje do vody a chlorkyan se z rozpouštědla zpětně získá destilací v poměrně vysoké čistotě. Podobný způsob je popsán v západoněmeckých patentových spisech 1 809 607 a 1 934 856, z nichž v jednom se navrhuje použití fluorochlorovaných uhlovodíků a v druhém použití pentachloretenu s přidávkou malého množství jodu.

Výhodou výše uvedených postupů, zahrnujících použití rozpouštědel je, že se získá poměrně čistý a suchý chlorkyan, který není nutno obtížně sušit. Jejich nevýhodou však je nutnost použití velkého množství rozpouštědel, velká spotřeba energie a nutnost občasného čištění rozpouštědel, které spočívá v odstranění produktů vzniklých částečnou chlorací použitých rozpouštědel chlorem, přítomným v plyné směsi, a v odstranění nahromaděného kyanurchloridu, jenž zpravidla vzniká v malém množství trimerací chlorkyanu, k níž vždy dochází v organických rozpouštědlech v přítomnosti chlorovodíku.

Další způsob oddělování chlorkyanu z jeho směsí s chlorovodíkem a s chlorem, zejména je směsí plynů odcházejících po zpracování kontaktním katalyzátorem při trimeraci chlorkyanu k získání kyanurchloridu, je popsán v polském patentovém spisu č. 64526. Tento způsob spočívá v tom, že se směs, sestávající převážně z chloru, chlorovodíku a chlorkyanu, celá zkondenzuje při teplotě -100°C , načež se podrobí frakční destilaci, která prakticky spočívá

vá v oddestilování čistého chlorovodíku, čímž zbývá ochuzená kapalina, sestávající ze směsi chlorkyanu s chlorem. Tento způsob probíhá s dobrými výsledky, pokud jde o odstraňování chlorovodíku, avšak spotřebovuje se při něm značné množství energie a jeho realizace v průmyslovém měřítku je obtížná vzhledem k velmi nízkým teplotám a nákladnému speciálnímu zařízení.

Podle vynálezu bylo překvapivě zjištěno, že je možno z plyných směsí, které obsahují převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor, získat chlorkyan vysoké technické čistoty umožňující jeho další zpracování například na kyanurchlorid, jednoduchým způsobem, aniž by bylo nutné zkondenzovat všechny složky těchto směsí a vzniklý kondenzát frakčně destilovat, kterýžto způsob spočívá ve zkondenzování (vykapání) převážně pouze chlorkyanu z výše uvedených plyných směsí při teplotě, která je nižší než teplota varu chlorkyanu.

Zkondenzovaný surový chlorkyan, obsahující ještě značná množství zředěného chlorovodíku a chloru, se pak přečistí zahříváním při teplotě, která je téměř stejná nebo shodná s jeho teplotou varu, čímž se získá kapalný chlorkyan v požadovaném stupni čistoty.

Vynálezu se proto týká způsob oddělování chlorkyanu z plyných směsí obsahujících převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor, jehož podstata spočívá v tom, že se plyná směs ochladí na teplotu v rozmezí od -75 do -25 °C, zkapalněná část směsi obsahující převážně chlorkyan a malé množství chlorovodíku a chloru se oddělí od nezkondenzované plyné fáze sestávající z chlorovodíku, chloru a malého množství chlorkyanu, načež se zkapalněná část směsi zahřívá při teplotě varu chlorkyanu.

Plyny, které zbývají po zkondenzování (vykapání) chlorkyanu a které sestávají z chlorovodíku, chloru a velmi malého množství chlorkyanu, se pak zpracují známými postupy.

Při způsobu podle vynálezu se kondenzace (vykapání) chlorkyanu provádí při teplotách v rozmezí -75 až -25 °C podle obsahu chlorkyanu ve výchozí plyné směsi a podle požadovaného stupně kondenzace.

Chlorkyan je též možno nechat kondenzovat při vyšším tlaku, takže je možno zvýšit teplotu kondenzace nebo zvýšit stupeň jeho vykondenzování.

U způsobu podle vynálezu je při čištění možno řídit stupeň čistoty získávaného produktu regulací délky doby získávání surového chlorkyanu při téměř stejné nebo při shodné teplotě, jako je teplota varu chlorkyanu, kteréžto regulace se dosáhne vhodnou volbou objemové rychlosti proudění chlorkyanu v zařízení a volbou kapacity zásobníku jakož i volbou teploty při recirkulované kondenzaci (vykapání) par. Zvýšením této teploty se zkrátí doba oddělování těkavých znečištěnin chlorkyanu, čímž se napomůže zvýšení čistoty produktu. Současně však se zvyšují ztráty chlorkyanu v odcházejících plynech. Zvolená teplota recirkulované kondenzace par při čištění není nižší než teplota, při níž se provádí vykapávání (kondenzace), ačkoliv je nižší než teplota varu chlorkyanu.

Stupeň čistoty se rovněž zvyšuje prodloužením doby čištění.

Způsob oddělování chlorkyanu podle vynálezu se vyznačuje řadou výhodných okolností:

jeho realizace je jednoduchá, způsob umožňuje získávat ve vysokém výtěžku až 98 % a ve velmi vysoké čistotě až 99% bez nutnosti obtížného sušení. Je obzvláště vhodný pro nepřetržité provádění. Při způsobu podle vynálezu není třeba ani kondenzovat veškerou výchozí plynou směs, ani - jakožto další stupeň - frakčně destilovat vzniklý kondenzát. Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že zkapalňování chlorkyanu se provádí při mnohem vyšší teplotě (-75 až -25 °C) ve srovnání s postupem podle polského patentového spisu č. 64 526 (-100 °C). Toto všechno má za následek značně nižší spotřebu energie, což je v dnešní době napjatosti energetických zdrojů obzvláště významné.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn dále uvedenými příklady provedení.

Příklad 1

Plynná směs, získaná chlorováním kyanovodíku plynným chlorem a sestávající z 57,4 hmotnostního dílu chlorkyanu, 34,1 hmotnostního dílu chlorovodíku, 6,8 hmotnostního dílu chloru a 1,7 hmotnostního dílu ostatních vedlejších produktů, se nepřetržitě přivádí do kondenzátoru (tzv. vykapávače), v němž se udržuje teplota v rozmezí -55 až -50 °C. Surový, vykapáním (kondenzací) oddělený chlorkyan, obsahující 88 hmotnostních % chlorkyanu, 6 hmotnostních % chlorovodíku a 6 hmotnostních % chloru, protéká sifonovou trubicí, která je chlazená chladicí směsí na teplotu přibližně -9 °C, do nádoby se zpětným chladičem udržovaným na teplotě -20 °C, takže v nádobě se udržuje teplota v rozmezí 12 až 13 °C. Surový chlorkyan, získaný vykapáváním, se před čištěním skladuje v této nádobě po dobu přibližně 90 minut. Z této nádoby se pak surový chlorkyan nepřetržitě odvádí sifonovou trubicí, která je chlazená chladicí směsí na teplotu -6 °C; kapalný chlorkyan sestává z 97 hmotnostních % chlorkyanu, 2,5 hmotnostního % chlorovodíku a 0,5 hmotnostního % chloru.

Plyny, které odcházejí z čistícího postupu a které obsahují 34,8 hmotnostního % chlorkyanu, 38,5 hmotnostního % chloru a 26,7 hmotnostního % chlorovodíku, se zavádějí do proudu vstupní plynné směsi, který se přivádí pro kondenzaci vykapáváním.

Plyny, odcházející z kondenzační (vykapávací) operace, o složení 77,3 hmotnostního % chlorovodíku, 3,3 hmotnostního % chlorkyanu, 15,3 hmotnostního % chloru, a 4,1 hmotnostního % jiných vedlejších produktů, se odvádějí pro zpracování známými postupy. Tedy, použitím výše popsaného postupu se ze 100 hmotnostních dílů plynné směsi, odcházející z kontaktní chlorace kyanovodíku, získá 57,8 hmotnostního dílu hotového chlorkyanu, což představuje výtěžek separace 97 % po přepočtení na 100% chlorkyan.

Příklad 2

Stejná směs jako v příkladu 1 se zpracuje analogickým postupem, avšak doba čištění činí 5 hodin, když se vykapávání (kondenzace) par pod zpětným chladičem při čistící operaci provádí při teplotě v rozmezí -15 až -10 °C. Nepřetržitě získávaným produktem je chlorkyanový produkt, sestávající z 99 hmotnostních % chlorkyanu, 0,9 hmotnostního % chlorovodíku a 0,1 hmotnostního % chloru.

Příklad 3

Obdobným postupem, jak je popsán v příkladu 1, se čistí plynná směs, tvořená plyny odcházejícími ze zařízení pro trimeraci chlorkyanu, po oddělení chlorkyanu z ní, kterážto směs sestává z 35,7 hmotnostního % chlorkyanu, 24,6 hmotnostního % chlorovodíku a 39,7 hmotnostního % chloru. Nepřetržitě získávaným produktem je chlorkyan o složení 96,5 hmotnostního % chlorkyanu, 3,0 hmotnostního % chlorovodíku a 0,5 hmotnostního % chloru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oddělování chlorkyanu z plynných směsí obsahujících převážně chlorkyan, chlorovodík a chlor, vyznačující se tím, že se plynná směs ochladí na teplotu v rozmezí od -75 do -25 °C, zkapalněná část směsi obsahující převážně chlorkyan a malé množství chlorovodíku a chloru, se oddělí od nezkondenzované plynné fáze sestávající z chlorovodíku, chloru a malého množství chlorkyanu, načež se zkapalněná část směsi zahřívá při teplotě varu chlorkyanu.