



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.05.76 (P. 189506)

Pierwszeństwo: 15.05.75 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 16.06.1980

Int. Cl.² C01C 3/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórca wynalazku _____

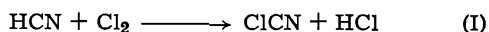
Uprawniony z patentu: Deutsche Gold-und Silber — Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania chlorocyjanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorocyjanu z cyjanowodoru i chloru w środowisku wodnym.

Użycie cyjanowodoru i chloru jest najczęściej stosowaną drogą prowadzącą do wytwarzania chlorocyjanu i przebiega według równania (I):



Reakcja ta może przebiegać w fazie gazowej (opis patentowy RFN nr 2 154 721), w fazie skondensowanej (opis patentowy nr 3 666 427) lub w cieczach. Jako ciecze służą środowiska organiczne (opis patentowy RFN nr 1 801 311) lub woda.

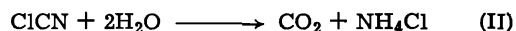
Najkorzystniej przeprowadza się reakcję w środowisku wodnym, ponieważ może się ona odbywać w temperaturze normalnej lub w pobliżu temperatury normalnej, a poza tym nie trzeba wówczas stosować stosunkowo drogich cieczy organicznych, którymi pod względem technicznym trudniej operuje się niż wodą.

Wytwarzanie chlorocyjanu w środowisku wodnym opisano np. w opisie patentowym RFN nr 827 358 lub w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 197 273. Cyjanowódor wprowadza się w zasadzie — albo jako gaz, ciecz, roztwór wodny, albo in situ z cyjanków i kwasu — do wody lub rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie doprowadza się gazowy chlor. Reakcja przebiega według równania I, a powstający chlorowódor rozpuszcza

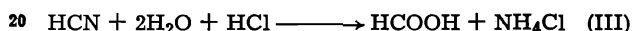
2

się w środowisku wodnym do utworzenia kwasu solnego.

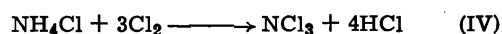
Wytwarzanie chlorocyjanu przeprowadza się korzystnie w środowisku wodnym, jednakże powstający chlorocyjan — ze wzrostem temperatury i/lub ze wzrostem stężenia powstającego równocześnie kwasu solnego — ulega reakcji ubocznej, a mianowicie odszczepianiu chloru i hydrolizie grupy nitrylowej, co ostatecznie prowadzi do tworzenia chlorku amonu:



Także cyjanowódor zawarty w środowisku reakcyjnym ulega hydrolizie pod wpływem wodnego roztworu kwasu solnego z podobną szybkością reakcji i podobną zależnością tej szybkości od temperatury i od aktywności jonów wodorowych:



Obie te reakcje oznaczają nie tylko zmniejszenie wydajności, lecz w określonych warunkach — także niebezpieczeństwo tworzenia się wybuchowego tróchlorku azotu:



Z tego względu trzeba możliwie jak najbardziej ograniczyć powstawanie chlorku amonu.

Celem wynalazku jest ograniczenie hydrolizy przez zmniejszenie przestrzeni reakcyjnej, a więc polepszenie wydajności chlorocyjanu na jednostkę czasu i objętości.

Stwierdzono, że przy reakcji tworzenia chlorocyjanu, prowadzonej w stałej objętości, można w istotnym stopniu poprawić wydajność na jednostkę czasu i objętości, jeżeli przy reakcji przebiegającej w środowisku wodnym całą ilość chloru w danym środowisku reakcyjnym całkowicie wprowadza się do roztworu, stosując ciśnienie. Sposobem według wynalazku całą ilość chloru w środowisku reakcyjnym przeprowadza się przy ciśnieniu 1,5—1,6 barów, całkowicie do roztworu w temperaturze 12—100°C, zwłaszcza w temperaturze 20—60°C.

W przeciwieństwie do znanych dotychczas sposobów wytwarzania, w których pracuje się w fazie mieszaney, a mianowicie składającej się z gazu i cieczy, a przy tym w obecności dużych ilości wody i ze złą wydajnością na jednostkę czasu i objętości, stwierdzono, że tylko ta część chloru, która przeszła do roztworu, reaguje z cyjanowodorem do chlorocyjanu.

Najkorzystniej dobiera się tak wysokie ciśnienie, żeby także utworzony chlorocyjan występował w roztworze tak, że pracuje się w jednorodnej fazie ciekłej. Można przy tym pracować pod ciśnieniem w całym układzie albo tylko w reaktorze. Stosuje się ciśnienie 1,5—16 bar, najkorzystniej 2—4 bar. Ciśnienie stosowane w konkretnym przypadku uzależnia się od tego, jaka jest pożądana wydajność chlorocyjanu w jednostce czasu lub jakie jest pożądanie stężenie powstającego równocześnie kwasu solnego. Okazuje się przy tym, że ze wzrostem ciśnienia przereagowuje więcej chloru i cyjanowodoru na jednostkę objętości wody. Innymi słowy, powstaje więcej chlorocyjanu i równocześnie — kwas solny o większym stężeniu.

Ilość wody dobiera się w taki sposób, żeby wystarczała ona do rozpuszczenia chloru i — w szczególnym przypadku — także utworzonego chlorocyjanu, w odnośnej temperaturze i pod zastosowanym ciśnieniem. Można ją ustalić na podstawie prostej próby odręcznej. Zamiast wody można stosować także wodny roztwór kwasu solnego, taki jak występuje w obiegu.

Według wynalazku pracuje się więc przy wysokich stężeniach chloru, a także chlorocyjanu, w środowisku wodnym. Można np. pracować ze stężeniami chlorocyjanu powyżej 100 g chlorocyjanu na litr środowiska wodnego. Dotychczas stosowano na ogół tylko 30 g chlorocyjanu na litr środowiska wodnego.

Dotychczas unikano jednak dużych stężeń chlorocyjanu świadomie, gdyż fachowcy uważali, że przez to zwiększyłby się udział reakcji hydrolizy przebiegającej według równania II i III. Wbrew temu pogładowi okazało się jednak, że hydroliza nie tylko nie zwiększyła się, lecz nawet została znacznie ograniczona, jeżeli reakcja przebiegała pod wymienionym ciśnieniem. Przyczyną jest znaczne skrócenie czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze, w takim stopniu, że można

nawet było zastosować wyższe niż dotychczas temperatury.

Okazało się mianowicie, że wprawdzie możliwe jest stosowanie temperatury aż do temperatury wrzenia wody, przede wszystkim jednak można stosować bez trudności temperatury do około 70°C. Dolna granica stosowanego zakresu temperatury jest zbliżona do temperatury wrzenia chlorocyjanu, ale korzystniej zakres temperatury wynosi — od 20 do 60°C.

Dotychczas pracowano w części reakcyjnej tylko w temperaturze około 30°C, przy czym niską temperaturę utrzymywano np. przez bezpośrednie wprowadzenie wody (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 197 273).

Wyższe temperatury w sposobie według wynalazku prowadzą do zaoszczędzenia energii zużywanej na chłodzenie roztworu znajdującego się w obiegu, gdyż ciepło reakcji można wówczas odprowadzać od wyższego poziomu temperatury. Można więc stosować gorętszą niż dotychczas wodę chłodzącą lub chłodnicę o mniejszej powierzchni chłodzącej. Ponieważ skutek tego także temperatura cząstkowego strumienia znajdującego się w obiegu roztworu, który to strumień należy odciąć, lub całkowitej ilości cieczy (przy przepływie prostym) jest wyższa niż w sposobie bezciśnieniowym, wobec czego do odzyskania chlorocyjanu i cyjanowodoru z tego strumienia przez wygotowanie potrzeba mniej energii grzewczej.

Także kwas solny występujący jako drugi produkt końcowy można uzyskiwać w postaci bardziej stężonej niż dotychczas. Nadaje się on bardziej do dalszego przerobu niż bardzo rozcieńczony kwas solny. Możliwe jest uzyskiwanie w sposobie według wynalazku np. 25-procentowego kwasu solnego.

Korzystne jest np. prowadzenie reakcji pod ciśnieniem 2,5 bar i w temperaturze 55°C i uzyskiwanie przy tym 15-procentowego kwasu solnego.

Surowce, cyjanowodor i chlor, można wprowadzać zarówno w postaci gazowej jak i ciekłej, najkorzystniej w postaci ciekłej. Jest także możliwe używanie cyjanowodoru jako 20-procentowego roztworu wodnego, lub wydzielonego z cyanków. Reakcję tę przeprowadza się ze stechiometrycznymi ilościami reagentów, a tylko przy rozruchu stosuje się niewielki nadmiar cyjanowodoru, najkorzystniej od 0,1 do około 0,5% wagowych w przeliczeniu na środowisko wodne lub także większy (niemiecki opis patentowy nr 827 358 lub opis patentowy USA nr 2 672 398).

Doprowadzane podczas reakcji stechiometryczne ilości chloru i cyjanowodoru reagują w roztworze praktycznie ilościowo. Nie jest zatem konieczne, ani duże stężenie cyjanowodoru w roztworze wodnym w celu uzyskiwania otrzymywanego gazowego chlorocyjanu wolnego od nadmiaru chloru, ani stosowanie ilości chloru większych od stechiometrycznej, w celu uzyskiwania wytwarzanego gazowego chlorocyjanu praktycznie wolnego od cyjanowodoru. Jest to słuszne również wówczas, gdy — jak wspomniano powyżej — ma być utrzymywany niewielki znany nadmiar cyjanowodoru w środowisku wodnym.

Jeżeli teraz przy odpowiednio wysokim ciśnieniu reakcja według równania I przesuwana jest całkowicie na prawą stronę, to powstaje chlorocyjan, który jest całkowicie wolny od gazowego chloru, jak to jest konieczne np. z uwagi na składowanie chlorocyjanu w butlach stalowych. Jest także możliwe utrzymywanie w przestrzeni reakcyjnej ciśnienia nieco niższego od opisanego powyżej. Przy tym niższym ciśnieniu, reakcji nie przeprowadza się do 100% konwersji.

Przy stosowaniu skroplonego chloru korzystne jest utrzymywanie na etapie chlorowania co najmniej takiego ciśnienia, które odpowiadałoby prężności par chloru w miejscu wprowadzenia chloru do etapu chlorowania, np. 9 bar. Unika się dzięki temu skoków ciśnienia ze znanymi nieprzyjemnymi skutkami, a mianowicie wpływów gazu. Bezpośrednie użycie ciekłego chloru przy wytwarzaniu chlorocyjanu stało się możliwe do realizacji bez trudności technicznych, wskutek zastosowania chlorowania pod ciśnieniem, a więc stało się częścią składową niniejszego wynalazku.

Przy technicznym wytwarzaniu chlorocyjanu można przepuszczać wodne środowisko reakcyjne jeden raz przez aparaturę, lub wielokrotnie w obiegu, jak to się odbywało zazwyczaj także w sposobach stosowanych uprzednio. Reakcję przeprowadza się w zwykłych chłodzonych lub nie chłodzonych rurach reakcyjnych.

Ciśnienie na aparaturę do wytwarzania chlorocyjanu można wykorzystywać częściowo do ułatwienia reakcji następczych, które przebiegają ze zmniejszeniem objętości, np. trimeryzacji chlorocyjanu, nad węglem aktywowanym, do chlorku cyjanuru



Wariant sposobu prowadzenia reakcji według wynalazku polega na rozprężaniu przez odpowiednie urządzenie dławiące w aparaturze do uzyskiwania chlorocyjanu.

Wynalazek objaśniają bliżej rysunki 1 i 2 oraz przykłady.

Do chłodnicy *a* na rys. 1 wprowadza się przez pompę *b* przewodem 1 wodę lub kwas solny razem z cyjanowodorem, przy czym zawór regulacyjny *c* utrzymuje założone ciśnienie. Chlor dopływa przez przewód 2.

W chłodnicy przebiega reakcja według równania I. Ciśnienie w chłodnicy nastawia się tak, aby wprowadzany chlor lub także powstający chlorocyjan były rozpuszczalne w kwasie solnym.

Za zaworem ciśnieniowym *c* roztwór rozpręża się przez przewód 3 w małym rozdzielaczu *d*, przy czym podczas dalszego ochładzania następuje rozdział faz. Faza ciekła przepływa przez przewód 4*a* i 4*b* z powrotem do pompy *b* albo przez przewód 5 bezpośrednio do kolumny *f*.

Uwolniony gaz przepływa przez przewód 6 do płuczki kolumnowej *e*, w której płucze się go w znany sposób wodą przez przewód 7*a*. Wymiary płuczki kolumnowej są dobrane tak, że ilość wody do przemywania odpowiada tej ilości, jaka jest potrzebna do utrzymywaniażądanego stężenia

kwasu solnego w obiegu *a*, *c*, *d*, *b* lub w przepływie *a*, *c*, *d*, *f*. Do tego strumienia wody rozcieńczającej, który — jak już wspomniano — dopływa przewodem 7*a* i opuszcza kolumnę *e* przewodem 7*b*, doprowadza się przez przewód 8 taką ilość cyjanowodoru, jaka jest potrzebna do tworzenia chlorocyjanu według równania I.

Ilość kwasu solnego, odpowiadająca ilości wody rozcieńczającej, wyprowadza się ze strumienia *a*, *c*, *d*, względnie *a*, *c*, *d*, *b*, *a*, przewód 5 i w kolumnie *f* z urządzeniem grzewczym *g* uwalnia w znany sposób od rozpuszczonych gazów. Gazy te zwraca się do procesu przez przewód 9. Doprowadzenie i odprowadzenie środka chłodzącego oznaczono przez 11 i 12. To tak zwane „wewnętrznie chłodzone chlorowanie” można przeprowadzać z zastosowaniem chłodnicy przepływowej lub w chłodnicy cienkowarstwowej. Zaletą tego sposobu jest to, że ciepło reakcji można odprowadzać w miejscu jego powstawania, a przy tym — od najwyższego możliwego poziomu temperatury. Sposób ten stosuje się najkorzystniej wówczas, gdy trzeba używać wody chłodzącej o stosunkowo wysokiej temperaturze. Po rozprężeniu wypływającego roztworu następuje ponownie obniżenie temperatury.

Drugą możliwość wykonywania sposobu według wynalazku pokazuje rys. 2. Do rury ciśnieniowej *a*₁ doprowadza się przez przewód 1 przez pompę *b* wodę, względnie wodny roztwór kwasu solnego razem z cyjanowodorem przez przewód 8, przy czym założone ciśnienie utrzymuje się za pomocą zaworu regulacyjnego *c*.

W rurze ciśnieniowej *a*₁ przebiega reakcja według równania I. Ciśnienie powinno być tak ustawione, aby wprowadzany chlor i/lub także powstający chlorocyjan były rozpuszczalne w kwasie solnym.

Za zaworem ciśnieniowym *c* roztwór rozpręża się przez przewód 3, ewentualnie poprzez włączony pośrednio rozdzielacz, do chłodnicy *a*₂, przy czym następuje rozdział faz. Fazę ciekłą chłodzi się, po czym zwraca się ją przez przewód 4 do pompy *b* lub bez chłodzenia wprowadza się ją do kolumny odgazowującej (brak na rysunku) przez przewód 5. Kolumna odgazowująca odpowiada kolumnie *f* na rys. 1.

Uwolniony gaz odbywa taką samą drogę przez przewód 10 jak na rys. 1. Także bilans wodny jest taki sam jak przedstawiony na rys. 1. Zaletą tego sposobu jest fakt, że czas przebywania rozpuszczonego chlorocyjanu w podwyższonej temperaturze jest jeszcze krótszy. Poza tym chłodnica nie musi mieć wykładziny odpornej na ciśnienie, dzięki czemu możliwy jest większy wybór tworzyw.

Wynalazek objaśniono za pomocą następujących przykładów:

Przykład I (bezciśnieniowo).

Cyjanowodor i chlor wprowadza się razem z wodnym roztworem kwasu solnego we współprądzie przez chłodzoną wiązkę rur. Przy przepływie 0,54 kg/godz. HCN i 1,2 kg/godz. chloru z 60 l/godz. 10-procentowego wodnego roztworu kwasu solnego, cyjanowodor przereagowuje ilościowo w temperaturze 20°C. Stężenie produktów hydrolizy w kwasie solnym w postaci NH₄Cl wynosi 0,09%

wagowych. Na godzinę powstaje więc 0,05 kg chloru amonu, to znaczy około 11 kg chlorku amonu na 100 kg cyjanowodoru.

Przykład II. Przez rurę o średnicy wewnętrznej 80 mm przepuszcza się w obiegu 9,5 m³/godz. 15-procentowego kwasu solnego zawierającego cyjanowodor i wdozowuje się chlor we współprądzie. Stechiometryczne ilości chloru i cyjanowodoru zwiększa się stopniowo w tym samym stosunku i mieszaninę rozdziela się nad rurą reakcyjną na gaz i ciecz. Utrzymując na końcu odcinka reakcyjnego za pomocą urządzenia dławiącego nadciśnienie 0,3 bar, 1,5 bar i 2,0 bar można uzyskać przereagowanie 39 kg/godz., 80 kg/godz. i 112 kg/godz. cyjanowodoru.

Przejście od samego ciśnienia prędkości odpowiadającej aparatury (0,3 bar) do 2 bar nadciśnienia umożliwia więc trzykrotnie większą przepustowość. Istotne jest przy tym, że wytworzony gazowy ClCN zawiera poniżej 0,1% wolnego chloru. Konwersja chloru wynosi zatem praktycznie 100%, a cyjanowodor przereagowuje ilościowo.

Temperatura wynosi 45°C. Jeżeli chodzi o produkty hydrolizy chlorocyjanu, to w wypływającym kwasie solnym stwierdza się zawartość 0,02% NH₄Cl. Na godzinę powstaje więc 1,9 kg NH₄Cl, to znaczy około 5 kg; 2,5 kg; 2 kg NH₄Cl na 100 kg cyjanowodoru.

Przykład III. Przez rurę o średnicy wewnętrznej 80 mm przepuszcza się kwas solny zawierający cyjanowodor jak to opisano w przykładzie II — z chlorem. Nad rurą reakcyjną utrzymuje się ciśnienie 2 bar. Przy przepływie 7,5; 9,5; 11,3 m³/godz. rozcieńczonego kwasu solnego o stężeniu 20% wagowych przereagowują 103 kg/godz.; 112 kg/godz.; 144 kg/godz. cyjanowodoru.

Chlorocyjan jest wolny od chloru, a konwersja — praktycznie ilościowa.

Przykład IV. Próbę w dużej skali przy prze-

plywie 580 kg/godz. cyjanowodoru prowadzi się pod ciśnieniem 2,4 bar, chłodząc. Temperatura kwasu solnego wynosi przy tym 32°C, a obniża się ją o dalsze 6,5°C przez rozprężenie. Kwas zawiera 0,016% NH₄Cl; chlorocyjan nie zawiera wolnego chloru. Stężenie kwasu solnego wynosi 13% wagowych.

Przykład V. W próbie analogicznej do przykładu IV pracuje się przy stężeniu kwasu solnego wynoszącym 15% wagowych i w obiegu i tylko 10% przepływającej ilości wymienia się w sposób ciągły na świeżą wodę. Stężenia NH₄Cl utrzymywały się nadal na poziomie 0,01—0,03%.

Przykład VI. W celu wytwarzania 1 kg/godz. gazowego chlorocyjanu dozuje się pod ciśnieniem 2,5 bar chlor i cyjanowodor w stosunku stechiometrycznym do 9 l/godz. wody o temperaturze 20°C. Temperatura w rurze ciśnieniowej wzrasta do 100°C. Po rozprężeniu do ciśnienia normalnego wydziela się gazowy ClCN, a uzyskiwany zaledwie 7-procentowy kwas solny poddaje się obróbce, która ma na celu usunięcie składników trujących.

Wodę zasilającą używa się do przemycania wytwarzanego ClCN, zawierającego parę wodną i jednocześnie do chłodzenia go.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorocyjanu z cyjanowodoru i chloru w środowisku wodnym, **znamienny tym**, że całą ilość chloru w środowisku reakcyjnym przeprowadza się przy ciśnieniu 1,5—16 barów całkowicie do roztworu w temperaturze 12—100°C, zwłaszcza w temperaturze 20—60°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się ciśnienie od 2 do 4 bar.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowany chlor wprowadza się w postaci cieklej.

Fig. 1

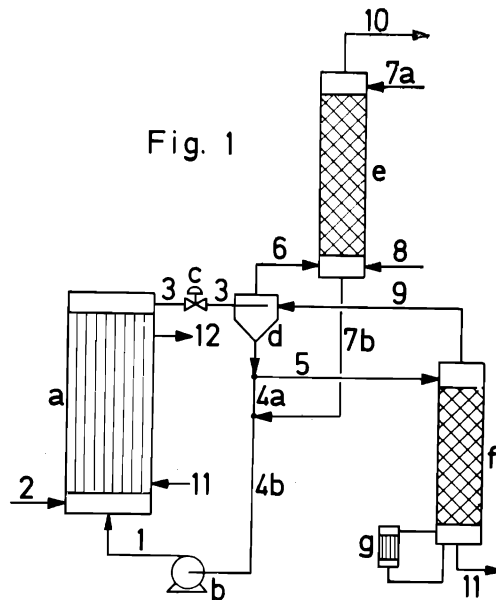


Fig. 2

