

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143331 B

- (21) Ansøgning nr. 6608/74 (51) Int.Cl.³ C 01 C 3/00
(22) Indleveringsdag 18. dec. 1974
(24) Løbedag 18. dec. 1974
(41) Alm. tilgængelig 22. jun. 1975
(44) Fremlagt 10. aug. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 21. dec. 1973, 2363866, DE

(71) Ansøger DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, 6000 Frankfurt 1, DE.

(72) Opfinder Friedhelm Geiger, DE: Werner Heimberger, DE: Gerd Schreyer, DE.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til rensning af
chlorcyan.

Trimeriseringen af chlorcyan til cyanurchlorid har været kendt længe, se Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, bind 5, 1954, side 624. En af de mest kendte tekniske fremgangsmåder i stor målestok er trimeriseringen af chlorcyan på aktivt kul som katalysator, ved temperaturer mellem 300 og 450°C, se de tyske patentskrifter nr. 833.490 og 1.147.592.

Det er kendt, at den ved trimeriseringen af gasformig chlorcyan anvendte katalysator af aktivt kul kun har en begrænset levetid på 4-8 uger. Denne levetid har man hidtil ment skyldes chlorcyanets fugtindhold, se DOS 2.045.786 og 2.045.823.

For at forøge levetiden af det aktive kul er det derfor blevet foreslået at tørre chlorcyan, som ved sin fremstilling normalt forekommer mættet med vand,

DK 143331 B

før indtræden i trimeriseringsreaktoren, enten ved hjælp af phosphorpentoxid (DOS 2.045.786) eller af calciumsulfat (DOS 2.045.823).

Fagverdenen havde yderligere det standpunkt, at andre som tørremidler kendte stoffer, såsom silicagel, aktiveret lerjord, koncentreret svovlsyre, polyphosphorsyrer eller molekylsigter, enten reagerer med chlorcyan eller fremkalder andre uønskede bireaktioner og derfor ikke kunne komme på tale ved en tørringsproces.

Zeolitiske molekylsigter, dvs. aluminiumsilikater, er derimod blevet anbefalet til trimerisering af chlorcyan i stedet for aktivt kul, se DOS 2.159.040.

Trods de i det foregående beskrevne foranstaltninger til nedsættelse af fugten i chlorcyanet blev levetiden for det aktive kul ganske vist forlænget, men en fornyelse af det aktive kul var nødvendig efter senest 6-9 måneders forløb, se DOS 2.045.786 og 2.045.823, idet aktiviteten af det aktive kul allerede var formindsket i betydelig grad.

Da det ifølge egne undersøgelser har vist sig, at chlorcyan foruden vand indeholder forureninger af dels kendt, dels ukendt natur, der også ved en behandling med phosphorpentoxid eller calciumsulfat når til trimeriseringsreaktoren og dér beskadiger katalysatoren af aktivt kul, var altså også phosphorpentoxid og calciumsulfat uegnet til en virkelig virksom rensning af chlorcyan.

Det har nu vist sig, at de ved anvendelse af disse stoffer nævnte levetider ikke engang blev nået, når chlorcyanet er yderligere forurennet med små mængder aromater. Et sådant chlorcyan fremkommer der altid, når man til dets fremstilling anvender et aromatholdigt hydrogencyanid, som det f.eks. er tilfældet ved fremstillingen af acrylonitril.

Det har derfor også allerede været forsøgt at forøge levetiden for katalysatoren af aktivt kul derved, at det til fremstillingen af chlorcyan anvendte hydrogencyanid, når det var aromatholdigt, blev underkastet en kostbar rensning, se tysk patentskrift nr. 1.271.091 og nr. 1.282.625.

Det blev endvidere ved hjælp af egne forsøg fastslået, at selv den ringeste mængde blåsyre i chlorcyan ligeledes fører til en betragtelig forkortelse af levetiden for katalysatoren af aktivt kul.

Det har nu i modsætning til teknikens stadiet vist sig, at alle disse vanskeligheder undgås, og levetiden af katalysatoren af aktivt kul ved den påfølgende trimerisering af chlorcyan til cyanurchlorid kan forlænges overordentligt, når ifølge opfindelsen det ved omsætning mellem hydrogencyanid og chlor, eventuelt i nærværelse af vand, fremstillede chlorcyan, der eventuelt er chlorholdigt, før indtræden i trimeriseringsreaktoren ledes over granuleret natriumaluminiumsilikat eller molekylsigter af mordenittypen ved 20-100°C, fortrinsvis 30-60°C. Det nævnte natriumaluminiumsilikat er tilgængeligt i hande-

len og er f.eks. kendt under handelsnavnet "Doucil",

Chlorholdigt chlorcyan foreligger altid, når hydrogencyanid og chlor ikke er bragt til reaktion i ækvimolekylære mængder, men med et chloroverskud.

Det kan bevises, at der foruden adsorption også sker katalyse af kemiske reaktioner, når chlorcyan ledes over granuleret natriumaluminiumsilikat eller over molekylsigt af mordenittypen, og det derved, at såvel natriumaluminiumsilikat som molekylsigt af mordenittypen kan fjerne mere vand fra chlorcyanet end svarende til deres tørringskapaciteter.

Sådanne katalytiske reaktioner kan derimod ikke eftervises ved at lede fugtigt chlorcyan over calciumsulfat eller phosphorpentoxid, se DOS 2.045.823 og 2.045.786.

Kornstørrelserne er ikke af afgørende betydning for de anvendte silikater. De skal dog helst vælges således, at der ikke opstår et teknisk u hensigtsmæssigt højt statisk tryk ved gennemledning af chlorcyan gennem rensningszonen.

Opholdstiden kan varieres inden for vide grænser. Der kan indstilles enhver opholdstid på mellem 1 og 600 sekunder; af tekniske grunde vælges opholdstider på 1-60 sekunder.

Det efter gennemledningen opnåede chlorcyan har ingen som helst skadelig indflydelse på det aktive kul i trimeriseringsreaktoren. Følgelig er alle her på tale kommende stoffer fjernet ved adsorption eller kemisk reaktion.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har desuden den fordel, at forbrugte silikater på enkel måde og efter behag ofte lader sig regenerere, nemlig ved opvarmning til 200-600°C, fortrinsvis til 400-450°C, ved samtidig luftgennemledning.

Selv efter 10 måneders drift kunne der ved rensning af chlorcyan ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke iagttages nogen formindskelse af aktiviteten af katalysatoren af aktivt kul.

Det tekniske fremskridt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ligger altså deri, at levetiden for katalysatoren af aktivt kul i trimeriseringsreaktoren forøges til en hidtil ikke kendt størrelse ved hjælp af en teknisk enkel forrensning af chlorcyan, der er fremstillet ved chlorering af blåsyre, eventuelt i nærværelse af vand. Desuden er det således rensede chlorcyan anvendeligt til alle hidtil kendte omsætninger.

Eksempel 1

Et reaktionsrør af glas med en lysning på 9 mm og en længde på 250 mm blev tilført 12 g af en syrebestandig molekylsigt af mordenittypen, opvarmet til 60°C, og pr. time blev der gennemledt 18 g af en chlorcyangas, der indeholdt 0,7 vægt% vand, 0,08 vægt% blåsyre, 0,1 vægt% benzen og 5,0 vægt% chlor. Den

behandlede chlorcyan blev kondenseret og derefter analyseret.

Til bestemmelse af vandindholdet blev der hver gang opløst 10 ml kondenseret chlorcyan i 85 ml tetrachlormethan, og opløsningen blev afkølet så meget, at der forekom en uklarhed. Analyserne gav ved en temperatur på -40°C endnu ingen uklarhed, dvs. vandindholdet androg mindre end 0,02 vægt%. Ved gaschromatografi kunne der hverken eftervises benzen eller hydrogencyanid i det rensede chlorcyan.

Efter en rensning af hver gang 150 g chlorcyan blev mordenit-molekylsigten regenereret ved 450°C i en luftstrøm og derefter på ny anvendt. Selv efter 10 ganges anvendelse viste mordenit-molekylsigten intet aktivitetstab.

Eksempel 2

Under de samme betingelser som i eksempel 1, men under anvendelse af 12 g af et natriumaluminiumsilikat (f.eks. kendt under navnet "Doucil"), blev der pr. time renset 18 g chlorcyangas.

Efter en rensning af hver gang 280 g chlorcyan blev natriumaluminiumsilikatet i en luftstrøm ved 400°C regenereret og derefter anvendt på ny. Efter 10 ganges anvendelse udviste natriumaluminiumsilikatet endnu intet aktivitetstab.

Eksempel 3

Til udførelse af et kontinuerligt forsøg blev to parallelforbundne 50 mm brede og 2000mm lange, opvarmelige rør af ren nikkel hver tilført 2,8 kg natriumaluminiumsilikat (f.eks. kendt under navnet "Doucil"). Til rensning af teknisk chlorcyan blev et af de to rør opvarmet til 45°C , og der blev pr. time gennemledt 2,6 kg chlorcyan med 0,2-0,4 vægt% vand, 0,05-0,06 vægt% benzen og 3-3,8 vægt% chlor.

Efter hver 60 timers forløb blev der koblet om til det andet rør, og det første rør blev regenereret ved opvarmning ved $400-450^{\circ}\text{C}$ og gennemblæsning af luft i løbet af 2 timer.

Den således rensede chlorcyan blev kontinuerligt trimeriseret i en eftertilsluttet reaktor ved 350°C på aktivt kul. Selv efter en drifttid på 10 måneder kunne der ikke fastslås nogen nedgang i trimeriseringsaktiviteten af det aktive kul.

Eksempel 4

Man går frem som i eksempel 1, men anvender en chlorcyangas, der i stedet for benzen indeholder 0,1 vægt% af en blanding af benzen, chlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen og 1,2,4-trichlorbenzen. Analyserne viste, at det med mordenit-mole-

kylsigte behandlede chlorcyan indeholdt mindre end 0,02 vægt% vand og hverken påviselige mængder hydrogencyanid eller aromater. Selv efter 10 ganges regenerering og påfølgende fornyet anvendelse viste molekylsigten endnu intet aktivitets-
tab.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til rensning af chlorcyan for at forlænge levetiden af det aktive kul ved den påfølgende trimerisering af chlorcyan til cyanurchlorid, k e n d e t e g n e t ved, at man før indtræden i trimeriseringsreaktoren leder det ved omsætning mellem hydrogencyanid og chlor, eventuelt i nærværelse af vand, fremstillede chlorcyan, der eventuelt er chlorholdigt, over granuleret natriumaluminiumsilikat eller molekylsigter af mordenittypen ved 20-100°C, fortrinsvis ved 30-60°C.

Fremdragne publikationer:
