

15 czerwca 1929 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 9947.

Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy)
i Albert R. Frank
(Berlin, Niemcy).

Kl. 12 k 9

12/2, 3/02

Sposób wytwarzania cyjanowodoru.

Zgłoszono 14 grudnia 1927 r.

Udzielono 28 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 17 grudnia 1926 r. dla zastrz. 1—5, 8—9 (Niemcy).

Znane są najrozmaitsze próby wytwarzania cyjanowodoru z tak zwanych mieszanin, wytwarzających cyjanowodór, np. z mieszanin amonjaku z tlenkiem węgla, przez oddziaływanie na nie substancji kontaktowych, wydzielających wodę, jak np. metali (platyny), szczególnie jednak tlenków metali, jak żelaza, glinu, ceru, toru i ich mieszanin.

Próby przemysłowego przeprowadzania tych sposobów okazały jednak wiele ich wad, których powodem jest przede wszystkim rozkład amonjaku lub wytworzonego cyjanowodoru, lub które zależą od szkodliwej przemiany tlenku węgla według równania $2CO = O + CO_2$. Wady te szko-

dziły szczególnie przy wyższych temperaturach, nadających się bardziej dla chyżości i równomierności wytwarzania cyjanowodoru.

W przeciwieństwie do tego okazało się, że mieszaniny amonjaku i tlenku węgla mogą być zamieniane na cyjanowodór przy stałe tej samej wydajności, przyczem związany azot nie rozkłada się i nie zostaje stracony, jeżeli przeprowadza się ten proces przy żarze czerwonym ponad substancjami kontaktowymi, składającymi się w zupełności lub częściowo z tlenków lub z połączeń, tworzących w żarze tlenki, jak z wodorotlenków lub z węglanów dwuwartościowych metali, szczególnie ziem alkali-

licznych, magnezu lub cynku. Jeżeli np. mieszaninę amonjaku i tlenku w stosunku 2 : 8 przeprowadzi się przy podanej temperaturze ponad tlenkiem wapnia, powstanie przy jednorazowym przeprowadzaniu łatwa przemiana amonjaku na cyjanowodór. Można przytem stosować ciśnienie normalne lub podwyższone.

Niektóre z wymienionych tlenków, np. tlenki ziem alkalicznych, mogą się przemieniać podczas reakcji w cyjanamidy. Okazało się, że te ostatnie można również używać jako stały okres różnorodnej reakcji kontaktowej, tak że reakcja trwa bez przerwy też po częściowej lub całkowitej przemianie tych katalizatorów w cyjanamidy. Zamiast tlenków, węglanów i podobnych substancyj można stosować również bezpośrednio cyjanamidy lub zawierające cyjanamid tlenki, węglany i podobne związki wymienionych ziem alkalicznych lub magnezu.

Okazało się również, że można używać do wytwarzania cyjanowodoru oprócz podanych związków nietylko mieszaniny amonjaku i tlenku węgla, lecz także mieszaniny techniczne, a więc zawierające też inne gazy, np. wodór, azot lub podobne.

Ponieważ przy podanej temperaturze już małe ilości pewnych metali, a względnie związków metali katalizują rozkład amonjaku, tlenku węgla, jako też wytworzonego cyjanowodoru, należy starać się, by ani mieszanina gazu, ani ładunek i aparatura

nie zawierały tych substancyj. Przy urządzeniach o bardzo wielkich rozmiarach, przy których wydzielanie nie wymaga bardzo wielkich kosztów, można działanie tych substancyj wyłączyć przez dodanie szczególnych materiałów, zatruwających katalizatory rozkładu, jak np. siarczków w fazie gazowej lub stałej, jako też wody w postaci pary lub naturalnej wilgoci. Wymienione katalizatory posiadają tę szczególną zaletę, że siarka i połączenia siarkowe nie zmniejszają wcale ich skuteczności lub zmniejszają ją nieznacznie, tak że może odpaść przedwstępne oczyszczanie gazów reakcji, konieczne często przy kontaktowych masach innego rodzaju.

Rozkład jest o tyle słabszy, o ile słabszem jest stężenie amonjaku i o ile silniejszym jest stężenie tlenku węgla. Również mieszaniny gazów, zawierające wodór, azot i inne obce gazy mogą być poddane przemianie.

Skuteczność dwuwartościowych tlenków według wynalazku uwidoczniają poniżej podane cyfry, podające wydajność i rozkład cyjanowodoru kilku dwuwartościowych tlenków. Ważnemi są cyfry ostatniego rzędu, podające procentowo stratę azotu ze względu na wytworzony cyjanowodór, a więc dla techniki najważniejszą cyfrę. Straty te są o wiele wyższe przy stosowaniu tlenków wyższych niż dwuwartościowe.

Katalizator	Temperatura	Osiągnięta przemiana w % stosowanego NH_3	Strata-N	% straty N ze względu na wytworzony cyjanowodór
tlenek magnezu	600°	7,2	0	0
" "	750°	35	2	6
" "	900°	37	3	8
tlenek cynku	750°	25	2	8

Katalityczną skuteczność dwuwartościowych tlenków można zwiększyć przez drobną domieszkę metali ciężkich lub ich

związków, należących do pierwszej grupy perjodycznego systemu, szczególnie miedzi i srebra. Proponowano wprowadzić już

domieszkę ziem alkalicznych lub takich metali do metalicznych związków kontaktowych alkali, przyczem głównymi składnikami masy kontaktowej i czynnikami skuteczności miały być zawsze metale, szczególnie metale grupy żelaza. Wynalazek zezwala przeciwnie na domieszkę tylko małych ilości wymienionych metali, tak że pracuje się przy wysokich temperaturach, przy stosowaniu dwuwartościowych tlenków. Przy większych domieszkach metali temperatura nie mogłaby przekraczać około 500°, nie wywołując rozkładu.

I tak na przykład:

Tem- pera- tura	NH_3	CO	Prze- mia- na- NH_3 %	Katalizator (około 30 g)
550°	8	32	5.4	MgO bez Cu
550°	8	32	9.8	MgO z Cu (jako $CuSO_4$ 1%)
700°	16	64	18.4	MgO bez Cu
700°	16	64	28.3	MgO z Cu (1%)

Następujące przykłady wskazują na szkodliwe działanie miedzi przy wyższym stężeniu:

Tem- pera- tura	NH_3	CO	% amonjaku	prze- mia- na	roz- kład	katalizator (około 30 g)
750°	8	32	15	8		MgO z Cu (50:50)
750°	8	32	35	2		MgO z Cu (99:1)

Okazało się korzystnem stosowanie katalizatora nie w stanie sproszkowanym, lecz przeprowadzanie go w postać odporną na wstrząsania i ciśnienia. Daje się to osiągnąć np. przez wytwarzanie kul za pomocą szkła wodnego lub innego kleiwa i łamanie tych kul na kawałki wielkości groszku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cyjanowodoru i związków cyjanu, znamieny tem, że mieszaniny tworzące cyjanowodor, np. mieszaniny amonjaku i tlenku węgla, przeprowadza się przy ciśnieniu normalnem lub podwyższonem i przy żarze czerwonym ponad substancje kontaktowe, składające się częściowo lub w zupełności z dwuwartościowych tlenków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny przez stosowanie jako substancyj kontaktowych tlenków ziem alkalicznych lub związków, tworzących tlenki w żarze.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że mieszaniny amonjaku i tlenku węgla przeprowadza się ponad produktami reakcji ziem alkalicznych, powstających podczas przebiegu sposobem według zastrz. 2.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że mieszaniny amonjaku i tlenku węgla przeprowadza się ponad cyjanamidami ziem alkalicznych w stanie czystym lub w mieszaninach.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny przez zastosowanie jako substancji kontaktowej tlenku magnezu lub związków, tworzących tlenki magnezu.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny zastosowaniem jako substancji kontaktowej tlenku cynku lub związków, tworzących tlenki cynku.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że masom kontaktowym dodaje się w małej ilości ciężkie metale pierwszej grupy perjodycznego systemu, np. miedzi lub srebra, albo też ich soli.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że zostaje on przeprowadzony w nieobecności metali lub ich związków, działających wspomagająco na rozkład części składowych reakcji lub jej produktów, a względnie że zapobiega się rozkła-

dowi przez dodatek „trujących” substancyj, jak np. związków siarki.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że zamiast czystych mieszanin amonjaku i tlenku węgla stosuje się techniczne mieszaniny, zawierające również inne gazy, jak wódór, azot i podobne.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że stosuje się mieszaniny zawierające wilgoć.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10,

znamienny tem, że substancje kontaktowe otrzymują przed ich zastosowaniem postać odporną na wstrząsanie i na ciśnienie zapo-
mocą szkła wodnego lub innego obojętnego kleiwa.

N i k o d e m C a r o.
A l b e r t R. F r a n k.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.

