



Patent dodatkowy
do patentu _____

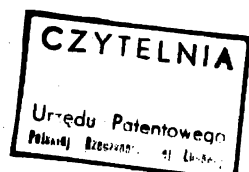
Zgłoszono: 29.07.77 (P. 199938)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 20.09.82

Int. Cl⁸ C01C 3/02



Twórcy wynalazku: Józef Wrzyszczyk, Mieczysław Seweryniak, Andrzej Tarnowski, Andrzej Bachowski, Stanisław Wachowicz, Jerzy Wojciechowski, Teresa Baczyńska, Stefan Kulak

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk — Instytut Chemii Organicznej, Warszawa; Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania cyjanowodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza w obecności katalizatora.

Cyjanowodor otrzymuje się zwykle przez katalityczną reakcję gazowego związku zawierającego azot i węglowodór, najczęściej przez reakcję amoniaku i metanu w obecności lub nieobecności tlenu (powietrza).

Na przykład, znany z opisu patentowego Wlk. Bryt. nr 1218334 proces przebiega beztlenurowo w obecności katalizatora składającego się z platyny osadzonej w ilości 0,1—0,6% wagowego na granulowanym nośniku — mullicie.

Proces przebiega z wydajnością rzędu 80%. Stosowany jest jednak rzadko na skalę przemysłową, ponieważ w porównaniu z procesami przebiegającymi w obecności tlenu jest trudniejszy do prowadzenia z punktu widzenia technologicznego. Jest bowiem procesem endotermicznym, wymagającym precyzyjnego doprowadzenia z zewnątrz w miejsce przebiegu reakcji ogromnych ilości ciepła do podgrzewania mieszaniny metanu i amoniaku.

Znane procesy otrzymywania cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza prowadzi się zwykle na skalę przemysłową w reaktorach z katalizatorem platynowym lub platynowo-rodowym w postaci pakietu 1 — 10 siatek ułożonych wewnątrz reaktora na sitowej płycie kwarcowej lub ceramicznej.

2

Wprowadzana do reaktora mieszanina reagujących gazów styka się z ogrzanym do temperatury 1000 — 1200°C katalizatorem, w wyniku czego ulega częściowemu spalaniu. Wydzielające się ciepło jest zużywane przez endotermiczną reakcję syntezy cyjanowodoru przebiegającą w kontakcie z zastosowanym katalizatorem. Produkty reakcji szybko schładza się do temperatury 700 — 750°C w celu przeciwdziałania rozkładowi cyjanowodoru, a następnie poddaje operacjom wydzielania cyjanowodoru i jego oczyszczania.

Znanych jest wiele modyfikacji powyższego procesu, zmierzających do zwiększenia jego wydajności i stopnia przemiany amoniaku do cyjanowodoru, na przykład jak podano w opisie patentowym RFN nr 1 283 209 przez zastępowanie powietrza, powietrzem wzbogaconym w tlen lub też według opisów patentowych. W. Brytanii nr 956 200 i St. Zjedn. Am. nr 3 104 945 przez stosowanie wstępnego podgrzewania surowców. Zgodnie z opisami patentowymi Wlk. Brytanii nr 94 486, St. Zjedn. Am. nr 3 102 001 lub RFN nr 1 163 304 do wyjściowej mieszaniny gazowej dodaje się względnie łatwo lotnych związków siarki, takich jak siarkowodor, dwusiarczek węgla i innych.

Zaletą tej modyfikacji procesu jest, zgodnie z opisem patentowym Wlk. Brytanii nr 941 486, skrócenie czasu dochodzenia do maksymalnej aktywności katalizatora i wydajności procesu z 5 dni do kilku godzin.

Przyspieszenie czasu osiągania maksymalnej aktywności katalizatora z 275 do 100 godzin, a następnie przedłużenie jego żywotności z 2 do 3 tysięcy godzin uzyskuje się również, zgodnie z tym co podano na przykład w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 371 989, stosując ściśle określone prędkości przepływów reagentów przez warstwę katalizatora w czasie jego aktywacji.

We wszystkich znanych sposobach otrzymywania cyjanowodoru z mieszaniny metanu, amoniaku i powietrza na katalizatorze platynowym lub wykonanym ze stopów metali grupy platynowców występują pewne niedogodności, a przede wszystkim to, że świeże siatki katalizatora dopiero po pewnym czasie pracy, wynoszącym 120 i więcej godzin, uzyskują wysoką, maksymalną aktywność. Zwykle zachodzi konieczność stosowania w pakiecie jednej lub kilku siatek uprzednio zaktywowanych, tj. siatek, które uprzednio pracowały w procesie.

Siatki takie ulegają szybszemu niż nowe siatki zniszczeniu, powodując niższą wydajność procesu oraz większe straty cennych metali. Ponadto w praktyce uzyskuje się niską przemianę amoniaku do cyjanowodoru wynoszącą 53—60%.

Sposób otrzymywania cyjanowodoru z mieszaniny metanu, amoniaku i powietrza, względnie powietrza wzbogaconego w tlen w obecności katalizatora platynowego lub katalizatora wykonanego ze stopu metali grupy platynowców w postaci pakietu siatek według wynalazku polega na zastosowaniu jako katalizatora pakietu siatek, z których co najmniej jedna pokryta jest powierzchniowo warstwą tlenków ognioodpornych, takich jak: SiO_2 , Al_2O_3 , GaO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , względnie glinokrzmianami lub krzemianami cyrkonu, magnezu itp., która to warstwa tlenków zawiera metale z grupy platynowców.

Powłokę na siatkach można wytworzyć przez pokrycie siatek mieszaniną tlenków ognioodpornych i soli metali grupy platynowców.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie w procesie siatki platynowej lub ze stopu metali grupy platynowców pokrytej powłoką z tlenków ognioodpornych, zawierających zdyspergowane platynowce, powoduje znaczny wzrost konwersji amoniaku do cyjanowodoru oraz wydawnie skraca okres aktywacji siatek.

Powłoki tlenkowe na siatce uzyskuje się przez zanurzenie jej w wodnych roztworach związków takich pierwiastków, jak glin, krzem, gal, german, tytan, cyrkon, bor, zwłaszcza w wodnym koloidalnym roztworze wodorotlenku glinu, w roztworze koloidalnej krzemionki, pseudobemitu, w koloidalnym roztworze tlenku lub wodorotlenku galu, germanu, tytanu, cyrkonu, boru lub w mieszaninach tych roztworów, następnie suszenie i kalcynację w temperaturze 450—1200°C, korzystnie 550—830°C.

Powłokę tlenkową na siatce według wynalazku impregnuje się solami metalu grupy platynowców, względnie mieszaniną soli metali grupy platynowców, zwłaszcza siarczkami i chlorkami. Siatkę po impregnacji poddaje się procesowi redukcji, na przykład ogrzewając ją w strumieniu wodoru lub gazów redukcyjnych w temperaturze 250—1200°C, korzystnie w 450—900°C. Powłokę na siatce można

również wytworzyć przez zanurzenie siatki w mieszaninie utworzonej z wodnego roztworu związków glinu i/lub krzemu, galu, germanu, tytanu, cyrkonu, boru oraz soli metali grupy platynowców i następnie suszenie i redukcję w temperaturze 250 — 1200°C.

Dodatkowo do powłoki można wprowadzić metale pierwszej i/lub drugiej grupy układu okresowego lub metale ziem rzadkich. Mogą być one wprowadzone do roztworu służącego do sporządzania powłoki tlenkowej lub przez impregnację uprzednio utworzonej powłoki tlenkowej odpowiednimi roztworami związków tych metali.

Sposób otrzymywania cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza według wynalazku umożliwia zainicjowanie procesu bez konieczności stosowania siatek uprzednio zaktywowanych, co prowadzi do zmniejszenia zużycia platyny na jedną tonę wyprodukowanego cyjanowodoru.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się maksymalną aktywność katalizatora w czasie krótszym niż jedna godzina, co poprawia wydawnie efektywność ekonomiczną procesu. Ponadto sposób według wynalazku umożliwia osiąganie wysokiej konwersji amoniaku do cyjanowodoru rzędu 70—80%, podczas gdy na siatkach bez powłoki konwersja ta wynosi 53—60%.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania. Przykład I podano w celach porównawczych.

Przykład I. Mieszaninę gazów składających się z 11,6% amoniaku, 13,4% gazu ziemnego zawierającego 98,5% metanu i 75% powietrza podgrzaną do temperatury 60°C wprowadza się do reaktora stalowego, w którego środkowej części izolowanej cieplnie przez ogrzewanie, znajdował się pakiet katalizatora ze stopu wagowo 90% Pt — 10% Rh, złożony z pięciu siatek, w tym dwie o średnicy drutu 0,16 mm, posiadające 625 oczek/cm² i trzy o średnicy drutu 0,076 mm posiadające 1024 oczek/cm². Dwie siatki — jedna z cienkiego i jedna z grubego drutu były uprzednio zaktywowane. Pakiet siatek znajdował się w koszu wykonanym z rury kwarcowej o średnicy wewnętrznej 50 mm. Prędkość przepływu mieszanki gazu w reaktorze wynosiła 1,5 m/s, a ciśnienie 2 kPa.

Gazy poreakcyjne schładzano szybko do 220°C i poddawano analizie. Maksymalną konwersję amoniaku do cyjanowodoru wynoszącą 58% uzyskano po 260 godzinach pracy od momentu zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość HCN w gazie poreakcyjnym wynosiła 7,8% objętościowo.

Przykład II. Jedną siatkę o grubości drutu 0,16 mm z pakietu pięciu świeżych siatek zanurzano w 5% wodnym roztworze koloidalnej krzemionki, wysuszono, a następnie kalcynowano w 550°C, po czym impregnowano 2% roztworem H_2PtCl_6 i 0,5% roztworem H_3RhCl_6 .

Redukcję siatki przeprowadzono przepuszczając w ciągu 0,5 godziny gaz świetlny w temperaturze 450°C. Pakiet z jedną siatką powleczoną umieszczono w reaktorze jak opisano w przykładzie I, stosując identyczny skład mieszanki i parametry reaktora.

Maksymalną konwersję amoniaku wynoszącą 60,5% uzyskano po dwóch godzinach pracy. Zawartość cyjanowodoru w gazie poreakcyjnym wynosiła 8,1% objętościowo.

Przykład III. Proces prowadzi się jak w przykładzie I, z tym, że wszystkie siatki w pakiecie są powleczone warstwą tlenku, impregnowaną solami rodu i platyny, a następnie poddane procesowi redukcji jak w przykładzie II. Maksymalną konwersję amoniaku do cyjanowodoru, wynoszącą 71% uzyskuje się po jednej godzinie od momentu zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość cyjanowodoru w gazie poreakcyjnym wynosi 9,2% objętościowo.

Przykład IV. Proces prowadzi się jak w przykładzie I z zastosowaniem pięciu świeżych siatek dwukrotnie pokrytych warstwą powierzchniową, powstałą przez zanurzenie siatek w wodnym roztworze koloidalnego wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ zawierającym 7,5% substancji suchej, a ponadto 0,2% H_2PtCl_6 i H_3RhCl_4 oraz 0,3% H_3BO_3 i 0,05% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Po każdym pokryciu, siatki były kalcynowane przez jedną godzinę w atmosferze utleniającej w temperaturze 550°C. Przed włożeniem do reaktora siatki redukuje się jak w przykładzie II. Maksymalną konwersję amoniaku do cyjanowodoru, wynoszącą 73% uzyskuje się przed upływem jednej godziny od momentu zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość cyjanowodoru w gazie poreakcyjnym wynosi 9,4% objętościowo.

Przykład V. Proces prowadzi się jak w przykładzie I przy zastosowaniu pakietu pięciu siatek pokrytych warstwą powierzchniową powstałą przez zanurzenie siatek w wodnym zolu wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ zawierającym 7,5% substancji suchej oraz 0,24% koloidalnego siarczku platyny i 0,12% koloidalnego siarczku rodu.

Maksymalną konwersję amoniaku do cyjanowodoru, wynoszącą 76% uzyskuje się przed upływem jednej godziny od momentu zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych wynosi 9,7% objętościowo.

Przykład VI. Proces prowadzi się jak w przykładzie I przy zastosowaniu pakietu składającego się z pięciu siatek pokrytych powłoką powierzchniową, powstałą przez zanurzenie siatek w roztworze wodnym zawierającym po 3% koloidalnej krzemionki, 3% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 3% H_3BO_3 oraz po 0,1% KNO_3 , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a ponadto 0,2% koloidalnego siarczku platyny. Siatki pokryte dwukrotnie powłoką były kalcynowane w temperaturze 750°C, a następnie poddane redukcji jak w przykładzie II.

Maksymalną konwersję amoniaku do cyjanowodoru, wynoszącą ponad 81%, uzyskuje się przed upływem 1 godziny od zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych wynosi 10,1% objętościowo.

Porównując przebieg procesu prowadzonego według przykładu I z przebiegiem procesów według przykładów II — VI wykonanych według wynalazku, stwierdza się znaczne skrócenie okresu aktywacji oraz istotne podwyższenie konwersji amoniaku do cyjanowodoru, dające w rezultacie wzrost wydajności cyjanowodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cyjanowodoru z mieszaniny metanu amoniaku i powietrza, ewentualnie wzbogaconego w tlen, w obecności katalizatora platynowego lub ze stopu metali z grupy platynowców w postaci pakietu siatek, **znamienny tym**, że stosuje się pakiet siatek, z których co najmniej jedna siatka w pakiecie pokryta jest powłoką tlenków lub materiałów ognioodpornych, zawierającą metale z grupy platynowców.

2. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że stosuje się siatki pokryte tlenkiem glinu, boru, galu, germanu, krzemu, cyrkonu lub mieszaninami tych tlenków względnie glinokrzemianami lub krzemianami cyrkonu lub magnezu.

3. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że stosuje się siatki z metalami z grupy platynowców wprowadzanymi do powłoki po jej sporządzeniu lub wraz ze związkami służącymi do jej wytworzenia.