



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.10.77 (P. 201 478)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.² C01C 3/00

Twórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Jan Legocki, Edward Grzywa,
Daniela Bukowska, Maria Brzostek-Niewczas, Amelia
Bułhak

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wydzielania chlorocyjanu z mieszanin gazowych zawierających głównie chlorocyjan, chlorowodór i chlor

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania chlorocyjanu z mieszanin gazowych zawierających głównie chlorocyjan, chlorowodór i chlor, przydatnego do dalszej przeróbki, na przykład na chlorek cyjanuru.

Istnieje szereg przypadków powstawania mieszanin gazowych, zawierających głównie chlorocyjan, chlorowodór i chlor, a z których jest konieczne wydzielanie przede wszystkim chlorocyjanu. Na przykład, w metodach wytwarzania chlorocyjanu coraz większą uwagę przyciągają sposoby oparte na chlorowaniu cyjanowodoru w fazie gazowej, prowadzonym w podwyższonych temperaturach i w obecności stałych kontaktów. Otrzymuje się wówczas mieszaninę gazową składającą się z równomolowej ilości chlorocyjanu i chlorowodoru oraz określonej ilości chloru. Występują także niewielkie ilości innych zanieczyszczeń gazowych. Gazowa mieszanina pokontaktowa zawiera zwykle do 60% wagowych chlorocyjanu, ponad 33% wagowe chlorowodoru oraz kilka procent wagowych chloru.

Innym przykładem są odgazy powstające w procesie wytwarzania chloru cyjanuru przez katalityczną trimeryzację chlorocyjanu w podwyższonych temperaturach, zawierające zwykle około 35% wagowych chlorocyjanu, około 25% wagowych chlorowodoru oraz około 40% wagowych chloru.

Istotną sprawą jest wydzielanie z wyżej omówionych mieszanin chlorocyjanu, gdyż zwykle nie nadaje się on w takiej postaci do dalszej przeróbki

2

chemicznej ze względu na zbyt dużą zawartość gazów towarzyszących. Istnieje szereg propozycji w tym zakresie, polegających albo na wydzielaniu chlorocyjanu z mieszaniny gazowej, albo na oddzieleniu zanieczyszczeń towarzyszących, tzn. przede wszystkim chlorowodoru i chloru.

Według opisu patentowego RFN 1 940 290 rozdzielanie polega na zraszaniu wodą strumienia gazów pokontaktowych składających się głównie z chlorocyjanu i chlorowodoru, w wyniku czego wymywa się chlorowodór, a odprowadza strumień gazu zawierającego przede wszystkim chlorocyjan. Odciek stanowi praktycznie wolny od chlorocyjanu kwas solny o stężeniu 25–30%, ponieważ rozpuszczony pierwotnie w nim częściowo chlorocyjan odpędza się za pomocą powietrza i/lub chloru. Podstawową niedogodnością tego sposobu jest konieczność dokładnego osuszania wydzielonego chlorocyjanu oraz straty tego ostatniego, powstające w wyniku rozkładu hydrolitycznego w kwasie solnym.

Inny sposób wydzielania chlorocyjanu, znany z opisów patentowych St. Zjednoczonych Am. 2 826 545 i 2 826 546, polega na absorpcji chlorocyjanu w pewnych frakcjach naftowych, w których rozpuszczalność chlorowodoru jest bardzo mała. Niezaabsorbowany chlorowodór pochłania się następnie w wodzie, a chlorocyjan odzyskuje w stanie stężonego dzięki czystości przez wydestylowanie z rozpuszczalnika.

Analogicznie prowadzone jest wydzielanie chloro-

cyjanu w sposobie według opisów patentowych RFN 1 809 607 i 1 934 856, przy czym jako rozpuszczalniki dla chlorocyjanu proponowane są w pierwszym przypadku niektóre fluorochlorowęglowodory, a w drugim pięciochloroetan z dodatkiem niewielkich ilości jodu.

Zaletą sposobów z użyciem rozpuszczalników jest uzyskiwanie stosunkowo czystego i suchego chlorocyjanu, nie wymagającego kłopotliwego suszenia. Niedogodnością natomiast jest konieczność operowania dużymi ilościami rozpuszczalników, wysokie zużycie energii oraz konieczność okresowego oczyszczania rozpuszczalników od produktów częściowego ich chlorowania chlorem obecnym w mieszaninach gazowych oraz od nagromadzającego się w tych rozpuszczalnikach chloru cyjanuru, który zwykle powstaje w niewielkich ilościach w wyniku trimeryzacji chlorocyjanu, jaka zawsze przebiega w rozpuszczalnikach w obecności chlorowodoru.

Jeszcze inny sposób rozdzielenia mieszanin chlorowodoru, chloru i chlorocyjanu, przeznaczony w zasadzie do wydzielania chlorowodoru z takich mieszanin, a nie chlorocyjanu, który powstaje zawsze w mieszaninie z chlorem, podany jest w opisie patentowym PRL 69 526. Sposób ten dotyczy głównie mieszaniny gazów pokontaktowych z procesu trimeryzacji chlorocyjanu na chlorek cyjanuru, oraz mieszaniny gazów powstających po oddzieleniu chlorku cyjanuru w takim procesie, gdy do trimeryzacji kierowana jest bezpośrednio cała mieszanina gazów, uzyskiwana przy wysokotemperaturowym, katalitycznym wytwarzaniu chlorocyjanu z cyjanowodoru i chloru. A więc jak widać, sposób ten jest przeznaczony przede wszystkim do rozdzielenia mieszaniny gazowej bogatej w chlorowodór i chlor, a ubogiej w chlorocyjan.

Sposób ten polega na tym, że taką mieszaninę gazową poddawaną rozdzielowi skrapla się całkowicie w wymienniku ciepła chłodzonym do temperatury -100 do -105°C , skropliny kieruje do kolumny destylacyjnej frakcjonującej, gdzie poddaje się je destylacji frakcyjnej utrzymując temperaturę destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, mierzoną w kotle destylacyjnym pod kolumną frakcjonującą, w granicach -40 do -20°C . Destylatem uzyskiwanym w trakcie takiej rektyfikacji jest chlorowodór z niewielką zawartością chloru, a ciecz wyczerpaną stanowi mieszanina chlorocyjanu i chloru, którą przelewem odprowadza się w sposób ciągły z układu. Uzyskiwany ciekły chlorowodór jest jednak również zanieczyszczony chlorem w ilości do 2,5% wagowych, a w cieczy wyczerpanej pozostaje jeszcze oprócz chloru i chlorocyjanu, ok. 4,8% wagowych chlorowodoru.

Sposób ten jak widać, daje dobre wyniki pod względem stopnia odzysku chlorocyjanu, który odzyskuje się praktycznie całkowicie, ale jednakże wyłącznie w formie mieszaniny z chlorem i to o dużej lub bardzo dużej jego zawartości i w związku z tym może być użyty jedynie w procesie trimeryzacji na chlorek cyjanuru. Do innych celów nie nadaje się ze względu na zbyt wysoką zawartość chloru.

Metoda ta jest przy tym bardzo energochłonna,

trudna w wykonaniu przemysłowym, a także długotrwała, jak wynika bowiem z opisu doświadczalnego przeciętny czas przebywania mieszaniny substancji w dolnej części kolumny wynosi 10—11 godzin. W rzeczywistości jest to więc rozdział chlorowodoru od mieszaniny chloru i chlorocyjanu, a nie wydzielanie chlorocyjanu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że chlorocyjan o wysokiej czystości (do 99% zawartości składnika podstawowego), przydatny do dalszej przeróbki, tak na chlorek cyjanuru jak i do syntezy innych produktów organicznych, można wydzielać z wysoką wydajnością w prosty sposób z mieszanin gazowych zawierających głównie chlorocyjan, chlorowodór i chlor bez konieczności całkowitego skraplania, jeśli mieszaninę taką ochłodzi się do temperatury poniżej temperatury wrzenia chlorocyjanu, a wykroploną ciecz, zawierającą głównie chlorocyjan oraz tylko pewne ilości chlorowodoru i chloru podda się procesowi oczyszczania polegającemu na ogrzewaniu wykroplonej cieczy, w temperaturze zbliżonej lub równej temperaturze wrzenia chlorocyjanu, pod chłodnicą zwrotną, o temperaturze medium chłodzącego niższej od temperatury wrzenia chlorocyjanu, ale wyższej od temperatury wykraplania.

Powstające przy wykraplaniu chlorocyjanu gazy, składające się głównie z chlorowodoru i chloru oraz nieznacznej ilości chlorocyjanu, przerabia się znanymi sposobami.

W sposobie według wynalazku wykraplanie prowadzi się w temperaturze od -75 do -25°C , zależnie od zawartości chlorocyjanu w mieszaninie gazowej kierowanej do wykraplania oraz w zależności od założonego stopnia wykroplenia. Wykraplanie chlorocyjanu można prowadzić także pod zwiększonym ciśnieniem, co pozwala na podwyższenie temperatury wykraplania lub zwiększenie stopnia wykraplania. Wykroplony surowy chlorocyjan przepływa do operacji oczyszczania.

W sposobie według wynalazku, w operacji oczyszczania, stopień czystości otrzymywanego produktu można regulować, w znacznych granicach czasem utrzymywania surowego chlorocyjanu w temperaturze zbliżonej lub równej jego temperaturze wrzenia, przez odpowiedni dobór szybkości objętościowej przepływu chlorocyjanu oraz pojemności zbiornika, jak też temperatury zwrotnego wykraplania gazów. Podwyższenie tej temperatury skraca czas operacji oczyszczania i sprzyja zwiększeniu czystości produktu, ale prowadzi jednocześnie do zwiększenia stopnia zawartości chlorocyjanu w odgazach. Obniżenie natomiast temperatury zwrotnego wykraplania oparów w operacji oczyszczania zmniejsza zawartość chlorocyjanu w odgazach, ale dla uzyskania odpowiedniej jakości produktu wymaga przedłużenia czasu prowadzenia tej operacji. Zwykle stosowana temperatura zwrotnego wykraplania oparów w operacji oczyszczania jest nie niższa jak -20°C . I tak, przy prowadzeniu oczyszczania w ciągu 1,5 godziny i przy temperaturze medium chłodzącego w chłodnicy zwrotnej równej -20°C otrzymywano chlorocyjan 47%-owy, zawierający ponadto 2,5% wagowych HCl i 0,5% wagowych Cl_2 . Natomiast przy czasie operacji oczyszczania równym 5 godzin i temperaturze wykraplania zwrotnego oparów rów-

nej —15 do —10°C uzyskuje się ciekły chlorocyjan 99%-owy, zawierający 0,9% wagowych HCl i 0,1% wagowych chloru.

Powstające w operacji oczyszczania chlorocyjanu odgazy dołączane są do pierwotnego strumienia gazów kierowanych do wykraplamia.

Gotowy, ciekły chlorocyjan może być przerabiany na chlorek cjanuru albo zużywany do innych celów.

Sposób wdziałania chlorocyjanu według wynalazku charakteryzuje się szeregiem zalet i stanowi określony postęp w metodach jego wyodrębniania z mieszanin gotowych z chlorowodorem i chlorem. Jest prosty w stosowaniu, nie wymaga skomplikowanej aparatury, w sposób umiarkowany zużywa czynniki energetyczne, daje wysokiej jakości ciekły chlorocyjan, przydatny do dalszego przerobu bez dodatkowej obróbki. Sposób ten jest szczególnie przydatny do procesów ciągłych. Zapewnia wysokie wydajności wydzielania chlorocyjanu z mieszaniny gazowej, dochodzące do 97% i więcej.

Sposób według wynalazku charakteryzują bliżej podane przykłady.

Przykład I. Mieszaninę gazową powstałą w wyniku chlorowania cyjanowodoru chlorem w fazie gazowej o składzie: 57,4 części wagowych chlorocyjanu, 34,1 części wagowych chlorowodoru, 6,8 części wagowych chloru oraz 1,7 części wagowych innych produktów ubocznych, podaje się w sposób ciągły do urządzenia wykrapłającego, którym utrzymuje się temperaturę od —55°C do —50°C. Wykroplony surowy chlorocyjan, zawierający 88% wagowych chlorocyjanu, 6% wagowych chlorowodoru i 6% wagowych chloru, przepływa przewodem syfonowym, chłodzonym mieszaniną chłodzącą o temperaturze około —9°C, do zbiornika, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną o temperaturze —20°C, w którym utrzymuje się temperaturę 12—13°C. Surowy chlorocyjan z operacji wykraplamia przetrzymuje się w zbiorniku około 90 minut w ciągu których następuje oczyszczanie. Z omawianego zbiornika chlorocyjan odbiera się w sposób ciągły przewodem syfonowym, chłodzonym mieszaniną chłodzącą o temperaturze —6°C, ciekły chlorocyjan o składzie: 97% wagowych chlorocyjanu, 2,5% wagowych chlorowodoru i 0,5% wagowych chloru.

Odgazy z operacji oczyszczania, zawierające 34,8% wagowych chlorocyjanu, 38,5% wagowych chloru i

26,7% wagowych chlorowodoru dołącza się do strumienia wejściowej mieszaniny gazowej, kierowanego do operacji wykrapłacza.

Odgazy z operacji wykraplamia o składzie: 77,3% wagowych chlorowodoru, 15,3% wagowych chloru, 3,3% wagowych chlorocyjanu oraz 4,1% wagowych innych gazowych produktów ubocznych odprowadza się do przeróbki znanymi sposobami.

W opisany wyżej sposób ze 100 części wagowych mieszaniny gazowej z kontaktowego chlorowania cyjanowodoru uzyskiwano 57,8 części wagowych gotowego chlorocyjanu, co świadczy o 97%-owej wydajności wydzielania w przeliczeniu na chlorocyjan 100%-owy.

Przykład II. Mieszaninę gazową jak w przykładzie I poddaje się przeróbce w sposób analogiczny z tą tylko różnicą, że czas oczyszczania wynosi 5 godzin, natomiast wykraplanie zwrotne oparów w operacji oczyszczania prowadzi się w temperaturze od —15°C do —10°C. Jako produkt odbiera się w sposób ciągły chlorocyjan o składzie: 99% wagowych chlorocyjanu, 0,9% wagowych chlorowodoru i 0,1% wagowych chloru.

Przykład III. Mieszaninę gazową stanowiącą odgazy z procesu trimeryzacji chlorocyjanu, po oddzieleniu z niej chlorku cyjanuru, zawierającą 35,7% wagowych chlorocyjanu, 24,6% wagowych chlorowodoru i 39,7% wagowych chloru, poddaje się przeróbce w sposób opisany w przykładzie I.

Jako produkt odbiera się w sposób ciągły chlorocyjan o składzie: 96,5% wagowych chlorocyjanu, 3,0% wagowych chlorowodoru i 0,5% wagowych chloru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania chlorocyjanu z mieszanin gazowych zawierających głównie chlorocyjan, chlorowódor i chlor, znamienny tym, że mieszaninę gazową ochładza się do temperatury —75 do —25°C i wykroploną ciekłą mieszaninę, oddzieloną od fazy gazowej zawierającą głównie chlorocyjan oraz pewne ilości chlorowodoru i chloru, poddaje się ogrzewaniu w temperaturze zbliżonej lub równej temperaturze wrzenia chlorocyjanu, pod chłodnicą zwrotną, o temperaturze medium chłodzonego niższej od temperatury wrzenia chlorocyjanu.