



Patent dodatkowy

do patentu nr 115 479

Zgłoszono: 82 12 30 (P. 239 864)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 08 13

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polska

Int. Cl.⁸

C01C 3/02

Twórcy wynalazku: Józef Wrzyszczyk, Mieczysław Seweryniak, Jerzy Wojciechowski, Zofia Jaworska-Gallas, Teresa Baczyńska, Andrzej Bachowski, Stanisław Wachowicz, Józef Wilkierak, Bronisław Mustiał

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

Sposób otrzymywania cyjanowodoru

1

Przedmiotem wynalazku objętego patentem nr 115 479 jest 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, z których co najmniej jedna siatka w pakiecie pokryta jest powłoką tlenków lub minerałów ognioodpornych, zawierającą metale z grupy platynowców.

W ciągu dalszych prac nad udoskonaleniem sposobu według patentu nr 115 479 stwierdzono, że można osiągnąć tę samą lub wyższą wydajność procesu oraz podobną konwersję amoniaku do cyjanowodoru, jeżeli co najmniej jedną siatkę w pakiecie zastąpi się warstwą materiału metaloceramicycznego uzyskanego przez pokrycie ognioodpornego materiału ceramicznego powłoką tlenków lub minerałów ognioodpornych zawierającą metale z grupy platynowców.

W połączeniu z pakietem siatek stosowanych jako katalizator w sposobie według opisu patentowego nr 115 479 materiał metaloceramicyczny okazał się aktywny w procesie syntezy cyjanowodoru.

Jako ognioodporny materiał ceramiczny według wynalazku stosuje się korzystnie korund, kwarc, węgiel krzemu, dwutlenek cyrkonu itp.

Materiał ten pokrywa się warstwą tlenków ognioodpornych, takich jak na przykład SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , przez jego zanurzenie w wodnych roztworach

2

związków glinu, krzemu lub cyrkonu, zwłaszcza w wodnym koloidalnym roztworze wodorotlenku glinu, w roztworze koloidalnej krzemionki, tlenku lub wodorotlenku cyrkonu lub w mieszaninach tych roztworów, a następnie suszenie i kalcynację w temperaturze 450—1200°C, korzystnie 550—830°C. Powłokę tlenkową na materiale ceramicznym impregnuje się następnie solami metali grupy platynowców, względnie mieszaniną soli tych metali, po czym poddaje się procesowi redukcji przez ogrzewanie w strumieniu wodoru lub innego gazu redukcyjnego w temperaturze 250—1200°C, korzystnie 450—900°C.

Powłokę na ognioodpornym materiale ceramicznym można również przygotować przez zanurzenie tego materiału w mieszaninie utworzonej z wodnego roztworu związków glinu i/lub krzemu, i/lub cyrkonu oraz wodnego roztworu soli metali grupy platynowców, następnie suszenie i redukcję w temperaturze 250—1200°C.

Warstwą o wysokości 0,5—50 cm, korzystnie 2,5 cm katalizatora metaloceramicycznego zastępuje się jedną lub więcej siatek platynowych w pakiecie, stosowanych jako katalizator w procesie według opisu patentowego nr 115 479, uzyskując tym samym znaczne oszczędności platyny.

W sposobie otrzymywania cyjanowodoru według wynalazku ułożenie złoża katalitycznego jest dowolne. Można poszczególne siatki oddzielać war-

stwami katalizatora metaloceramicznego, jak również stosować oddzielnie pakiet siatek poniżej lub powyżej warstwy katalizatora metaloceramicznego. Katalizator metaloceramiczny uaktywnia się w trakcie pracy na skutek wychwytywania platyny z siatek oraz prawdopodobnie tworzenia się centrów aktywnych typu Pt_3Al_5 i AlN , dlatego też może być ponownie używany, po wymianie zużytych siatek na nowe.

Przedmiot wynalazku objaśniono w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu. Przykład I podano w celach porównawczych.

Przykład I. Mieszaninę gazów składającą się z 11,6% obj. amoniaku, 13,4% obj. 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 sześciu siatek, w tym trzy o średnicy drutu 0,16 mm, posiadające 625 oczek/cm² i trzy o średnicy drutu 0,076 mm posiadające 1024 oczka/cm². Dwie siatki — jedna z cienkiego i jedna z grubego drutu były uprzednio aktywowane. 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 0,2 MPa. Gazy poreakcyjne schładzano szybko do 220°C i poddawano analizie. Maksymalną konwersją amoniaku do cyjanowodoru wynoszącą 58,9% obj. uzyskano po 180 godzinach pracy od momentu zainicjowania reakcji na katalizatorze. Zawartość HCN w gazie poreakcyjnym wynosiła 7,8% obj.

Przykład II. Prowadząc proces jak w przykładzie I stosowano złożę katalityczne składające się z trzech siatek, w tym dwu uprzednio aktywowanych (dwie siatki z drutu o średnicy 0,16 mm i jedna z drutu o średnicy 0,076 mm) oraz warstwy o wysokości 2,5 cm katalizatora metaloceramicznego. Katalizator metaloceramiczny przygotowano, zanurzając dwukrotnie korund w wodnym roztworze koloidalnego wodorotlenku glinu zawierającego 7,5% wag. substancji suchej, a ponadto 0,2% wag. H_2PtCl_6 i H_2RhCl_4 . Po każdym zanurzeniu katalizator suszono oraz redukowano, przepuszczając przez okres 0,5 godz. gaz świetlny w temperaturze 450°C. Wsad katalityczny ułożono w sposób następujący, licząc w kierunku przepływu mieszanki: siatka gruba, siatka cienka, warstwa o wysokości 1,25 cm katalizatora metaloceramicznego, siatka cienka i warstwa o wysokości 1,25 cm katalizatora metaloceramicznego. Po 100 godzinach pracy, uzyskano konwersję amoniaku do cyjanowodoru 59,3% obj., a zawartość cyjanowodoru w gazie poreakcyjnym wynosiła 7,5% obj.

Przykład III. Prowadząc proces w sposób jak w przykładzie I i stosując złożę katalityczne składające się z czterech siatek (dwie siatki z dru-

tu o średnicy 0,16 mm i dwie z drutu o średnicy 0,076 mm), z których dwie zostały wstępnie zaktwowane oraz warstwę o wysokości 2,5 cm katalizatora metaloceramicznego przygotowanego jak w przykładzie II, uzyskano konwersję amoniaku do cyjanowodoru wynoszącą 58,9% obj. po 70 godzinach pracy. Po 200 godzinach pracy uzyskano konwersję amoniaku do cyjanowodoru 64,8% obj., przy zawartości cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych 8,6% obj.

Przykład IV. Prowadząc proces jak w przykładzie I i stosując złożę katalityczne składające się z czterech siatek Pt 90% wag., Rh 10% wag., pokrytych powłoką o składzie (% wag.) 1% PtRh/ Al_2O_3 , oraz warstwy o wysokości 2,5 cm katalizatora metaloceramicznego przygotowanego jak w przykładzie II, po 2 godzinach pracy uzyskano konwersję amoniaku do cyjanowodoru 64% obj. przy zawartości cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych 8,5% obj. Po 24 godzinach pracy uzyskano konwersję amoniaku do cyjanowodoru 70,2% obj., a zawartość cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych wynosiła 9,1% obj.

Przykład V. Proces prowadzi się jak w przykładzie I, przy zastosowaniu złoża katalitycznego składającego się z czterech siatek pokrytych powłoką o składzie (% wag.) 1% PtRh/ Al_2O_3 oraz warstwy o wysokości 2,5 cm katalizatora metaloceramicznego przygotowanego przez dwukrotne zanurzenie węgla krzemu w wodnym zolu wodorotlenku glinu zawierającym 7,5% wag. substancji suchej oraz 0,24% wag. koloidalnego siarczku platyny i 0,12% wag. koloidalnego siarczku rod. Pokryty węgiel krzemu kalcynowano w temperaturze 550°C, a następnie zredukowano jak w przykładzie II.

Po upływie 2 godzin otrzymano konwersję amoniaku do cyjanowodoru 66% obj., przy zawartości cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych 8,7% obj. Po upływie 24 godzin konwersja amoniaku do cyjanowodoru wynosiła 73% obj., a zawartość cyjanowodoru w gazach poreakcyjnych 9,4% obj.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania cyjanowodoru z mieszanki metanu, amoniaku i powietrza ewentualnie wzbogaconego w tlen w obecności katalizatora platynowego lub ze stopu metali z grupy platynowców w postaci pakietu siatek, z których co najmniej jedna siatka w pakiecie pokryta jest powłoką tlenków lub minerałów ognioodpornych, zawierającą metale z grupy platynowców według patentu nr 115 479, znamienny tym, że stosuje się pakiet siatek, z których co najmniej jedną zastępuje się warstwą ognioodpornego materiału ceramicznego pokrytego powłoką tlenków lub minerałów ognioodpornych, zawierającą metale z grupy platynowców.