

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12k,3/14

Zgłoszono: 09.VI.1969 (P 134 098)

Pierwszeństwo:

MKP C01c 3/14

Opublikowano: 05.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Wojtowicz, Tadeusz Kelm, Józef Wacławczyk

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe "Kędzierzyn", Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych

1

Cyjaniany metali alkalicznych na przykład cyjanian sodu NaOCN lub cyjanian potasu KOCN można otrzymać przez utlenianie odpowiednich cyjanków NaCN lub KCN gazami zawierającymi tlen molekularny, w reaktorach niklowych w podwyższonej temperaturze.

Znane są metody, w których jako czynnik utleniający stosuje się tlenki ołowiu na przykład Pb_2O_3 lub chromian potasu K_2CrO_4 .

Inną metodą otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych jest ogrzewanie mieszanin odpowiednich węglanów Na_2CO_3 lub K_2CO_3 z moczniakiem lub cyjanamidem wapnia.

Z opisanych metod otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych należy także wymienić reakcję metali alkalicznych, chlorku amonowego i dwutlenku węgla oraz elektrolizę roztworów NaCN lub KCN i utlenianie cyjanków alkalicznych wodą utlenioną.

Metody otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych bazujące na utlenianiu odpowiednich cyjanków są uciążliwe i niebezpieczne ze względu na potrzebę opełowania substancjami silnie trującymi.

Dlatego też w ostatnich latach największe znaczenie przemysłowe znalazły metody oparte na ogrzewaniu mieszanin cyjanamidu wapnia lub mocznika z węglanami alkalicznymi Na_2CO_3 lub K_2CO_3 .

Istotną wadą tych metod z ekonomicznego i użytkowego punktu widzenia jest ich mała wydajność nie przekraczająca na ogół 80% wydajności teoretycznej i stosunkowo mała czystość produktu, zwykle poniżej 93%.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w wyniku szybkiego ogrzewania cyjanuranu trójsodowego $(CN)_3 \cdot (ONa)_3$ lub cyja-

2

nuranu trójpotaśowego $(CN)_3 \cdot (OK)_3$ w temperaturze 450–950°C, korzystniej w temperaturze 700–900°C, otrzymuje się cyjanian sodu NaOCN lub cyjanian potasu KOCN z wydajnością 93–95% o czystości około 98%.

5 Stwierdzono również nieoczekiwanie, że wydajność procesu można zwiększyć do około 98%, a czystość produktu podnieść powyżej 99% przez prowadzenie ogrzewania cyjanuranu trójsodowego lub trójpotaśowego, w atmosferze bez-tlenowej na przykład w atmosferze azotu lub dwutlenku węgla pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem.

10 Prowadzenie procesu pod zwiększonym ciśnieniem wpływa korzystnie na jego wydajność i czystość uzyskanego produktu. Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych na przykład cyjanianu sodu 15 NaOCN lub cyjanianu potasu KOCN drogą szybkiego ogrzewania odpowiednich cyjanuranów alkalicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że cyjaniany alkaliczne na przykład cyjanian sodu lub potasu otrzymuje się przez ogrzewanie odpowiednio cyjanuranu trójsodowego lub 20 trójpotaśowego, w temperaturze 600–900°C w czasie nie przekraczającym 45 minut, pod normalnym lub zwiększo-nym ciśnieniem, przy czym rozkład termiczny prowadzi się w atmosferze bez-tlenowej.

Sposób według wynalazku przewyższa znane metody 25 otrzymywania cyjanianów metali alkalicznych wydajnością procesu i czystością produktu, co ma zasadniczy wpływ na wielkość kosztów wytwarzania i użyteczność produktu w różnych syntezach organicznych.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące 30 przykłady.

P r z y k ł a d I. 100 g cyjanuranu trójsodowego umieszczono w komorze pieca elektrycznego ogrzanej do temperatury 850°C pod ciśnieniem 1 ata. Po 10 minutach ogrzewania w tej temperaturze naczynie ceramiczne z próbką wyjęto z pieca i szybko ochłodzono do temperatury około 100°C. Otrzymano 99,3 g białego krystalicznego stopu zawierającego 97,5% cyjanianu sodu.

P r z y k ł a d II. Proces prowadzono jak w przykładzie I, przy czym jako substratu użyto 100 g cyjanuranu trójpotaśowego. Otrzymano 98,6 g produktu zawierającego 97,3% cyjanianu potasu.

P r z y k ł a d III. Proces prowadzono jak w przykładzie I, przy czym z komory pieca usunięto powietrze azotem a podczas ogrzewania przez komorę przepuszczono azot ogrzany do temperatury 450°C. Otrzymano 99,6 g produktu zawierającego 98,1% cyjanianu sodu.

P r z y k ł a d IV. Proces prowadzono jak w przykładzie III, przy czym jako substratu użyto 100 g cyjanuranu trójpotaśowego. Otrzymano 98,9 g produktu zawierającego 99,3% cyjanianu potasu.

P r z y k ł a d V. Proces prowadzono jak w przykładzie I,

przy czym z komory pieca usunięto powietrze przedmuchem azotem, a podczas ogrzewania utrzymywano w komorze reakcyjnej ciśnienie 35 ata. Otrzymano 99,8 g białego produktu zawierającego 98,5% cyjanianu sodu.

P r z y k ł a d VI. Proces prowadzono jak w przykładzie V, przy czym jako substratu użyto 100 g cyjanuranu trójpotaśowego. Otrzymano 99,4 g białego produktu zawierającego 98,7% cyjanianu potasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cyjanianu sodu lub potasu, znamienny tym, że odpowiednie cyjanurany metali alkalicznych ogrzewa się w temperaturze 600–900°C pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem, w czasie nie przekraczającym 45 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w atmosferze gazów obojętnych na przykład azotu lub dwutlenku węgla pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem.