



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29633 (13) A

(51) B C01C3/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦІАНИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

(21) 96020726

(22) 26.02.1996

(24) 15.11.2000

(33) UA

(46) 15.11.2000, Бюл. № 6, 2000 р.

(72) Козуб Павло Анатолійович, Трусов Микола
Вадимович(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧ-
НИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Способ получения цианистоводородной кислоты, включающий приготовление газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха с последующим взаимодействием этой смеси на платиноидном катализаторе при повышенных температурах, отличающийся тем, что, проводят предварительный подогрев исходной газовой смеси до 318-348 К.

Предлагаемое изобретение относится к области получения цианистоводородной кислоты и может быть использовано на предприятиях химического комплекса, специализирующихся на производстве синильной кислоты. Получение цианистоводородной кислоты (HCN) относится к числу крупнотоннажных химических синтезов.

Известен способ получения цианистоводородной кислоты, включающий приготовление исходной газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха с их последующим взаимодействием на платиноидном катализаторе при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, равной 1223-1273 К. Молекулярные отношения реагентов в газообразной смеси составляют (моль/моль): $\text{CH}_4/\text{O}_2=0,69-0,75$ и $\text{NH}_3/\text{O}_2=0,63-0,70$ (С.С. Бобков, С.К. Смирнов Синильная кислота. // М: Химия, 1970 с. 116-118). Выход цианистоводородной кислоты (выход α_{HCN} определяется по степени превращения аммиака в HCN) составляет 58-63%. Данный способ является базовым вариантом и прототипом, который реализован на всех предприятиях, выпускающих цианистоводородную кислоту.

Основным недостатком способа является сравнительно низкий выход целевого продукта, что в значительной степени усугубляется зависимостью α_{HCN} от условий окружающей среды. Так, при 298 К (среднегодовая температура окружающей среды) выход цианистоводородной кислоты составляет 59-61%, при 273 К (средняя температура окружающей среды в зимнее время) он падает до 58-60%, а при 303 К (средняя температура окружающей среды в летнее время) выход цианистоводородной кислоты достигает значения 61-63%.

Это негативное обстоятельство связано с тем, что образование цианистоводородной кислоты из метана, аммиака и воздуха представляет собой многоступенчатый процесс. Сначала идет взаимодействие метана и кислорода воздуха с образованием двух продуктов - CO и HCOOH, а затем - синтез цианистоводородной кислоты посредством взаимодействия HCOOH и NH₃ (см. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / под ред. Лобойко А.Я., Харьков: Основа, 1993, стр. 22-34). В связи с тем, что протекание второй стадии становится возможным при температуре не ниже 523 К, а температура исходной газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха не превышает 303 К, часть метана и кислорода воздуха успевают непродуктивно сгореть до CO уменьшая тем самым количество образующегося HCOOH, а следовательно, - и выход цианистоводородной кислоты.

Необходимо отметить, что указанный недостаток объективно закономерен, поскольку является следствием использования пониженных температур газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха, и поэтому не может быть устранен в рамках прототипа.

Предлагаемое изобретение решает задачу повышения выхода цианистоводородной кислоты за счет предварительного подогрева исходной газовой смеси из метана, аммиака и воздуха.

Нами установлено, что существенно увеличить выход целевого продукта (HCN) можно за счет предварительного подогрева газовой смеси из метана, аммиака и воздуха до 318-348 К (точность задаваемой температуры и шаг ее измерения (15°C) определяется возможностью промышленных КИПиА, не позволяющих осуществлять регулирование параметров химико-технологического

процесса с большей точностью). В этом случае выход цианистоводородной кислоты достигает 65,5-67,0%.

Наблюдаемый в предлагаемом изобретении положительный эффект объясняется целым рядом взаимосвязанных обстоятельств.

Во-первых, как установлено нами, выход цианистоводородной кислоты определяется двумя последовательными взаимодействиями: образованием цианистоводородной кислоты из смеси метана, аммиака и воздуха на платиноидном катализаторе при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, - с одной стороны, и частичным высокотемпературным разложением образовавшейся цианистоводородной кислоты, - с другой.

Во вторых, образование цианистоводородной кислоты из смеси метана аммиака и водорода представляет собой многостадийный процесс: сначала идет взаимодействие метана и кислорода воздуха с образованием CO и HCOOH, а затем – синтез цианистоводородной кислоты посредством взаимодействия HCOOH и NH₃. В связи с тем, что протекание второй стадии становится возможным при температуре не ниже 523 К, а температура исходной газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха не превышает 303 К, часть метана и кислорода воздуха успевают непродуктивно сгореть до CO, уменьшая тем самым количество образующегося HCOOH, - и выход цианистоводородной кислоты.

Увеличение температуры исходной газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха позволяют ускорить реакцию второй стадии и, таким образом, повысить выход цианистоводородной кислоты. Так при начальной температуре смеси из метана, аммиака и воздуха равной 273 К, выход цианистоводородной кислоты составляет всего 58-60%. При 288 К этот показатель имеет значение 59-61%, а при 303 К 61-63%. Дальнейшее повышение начальной температуры смеси из метана, аммиака и воздуха, что можно осуществить только за счет предварительного подогрева, способствует повышению выхода цианистоводородной кислоты до 64-67% (см. таблицу).

В-третьих, увеличение самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуры процесса интенсифицирует частичное высокотемпературное разложение образовавшейся цианистоводородной кислоты. Как установлено нами, выход цианистоводородной кислоты снижается на 2,5-5% при повышении температуры на 100 К. В результате этого, повышение температуры газообразной смеси из метана, аммиака и воздуха сверх 348 К приводит к тому, что процесс высокотемпературного разложения становится преобладающим и выход цианистоводородной кислоты падает до 58-63% (см. таблицу).

Способ осуществляют следующим образом.

Приготавливают исходную газообразную смесь из метана, аммиака и воздуха. Молекулярные отношения реагентов в исходной газообразной смеси составляют (моль/моль): CH₄/O₂=0,69-0,75 и NH₃/O₂=0,63-0,70. Полученная смесь предварительно подогревается до 318-348 К и подается на

платиноидный катализатор, где при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, равной 1268-1298 К, происходит образование цианистоводородной кислоты. Выход HCN составляет 64-67%.

Пример 1

Приготавливают исходную газообразную смесь из метана, аммиака и воздуха. Молекулярные отношения реагентов в исходной газообразной смеси составляют (моль/моль): CH₄/O₂=0,75 и NH₃/O₂=0,70. Полученная смесь предварительно подогревается до 318 К и подается на платиноидный катализатор, где при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, равной 1268 К, происходит образование цианистоводородной кислоты. Выход HCN составляет 64,0%.

При аналогичных молекулярных отношениях реагентов в газообразной смеси и ее температуре, равной 273 К, самопроизвольно устанавливающаяся (аутотермическая) температура процесса достигает 1223-1233 К, а выход цианистоводородной кислоты - всего 58,0-59,0%.

Пример 2

Приготавливают исходную газообразную смесь из метана, аммиака и воздуха. Молекулярные отношения реагентов в исходной газообразной смеси составляют (моль/моль): CH₄/O₂=0,72 и NH₃/O₂=0,66. Полученная смесь предварительно подогревается до 333 К и подается на платиноидный катализатор, где при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, равной 1283 К, происходит образование цианистоводородной кислоты. Выход HCN составляет 65,0%.

При аналогичных молекулярных отношениях реагентов в газообразной смеси и ее температуре, равной 288 К, самопроизвольно устанавливающаяся (аутотермическая) температура процесса достигает 1238-1248 К, а выход цианистоводородной кислоты – 59,5-61,0%.

Пример 3

Приготавливают исходную газообразную смесь из метана, аммиака и воздуха. Молекулярные отношения реагентов в исходной газообразной смеси составляют (моль/моль): CH₄/O₂=0,69 и NH₃/O₂=0,63. Полученная смесь предварительно подогревается до 348 К и подается на платиноидный катализатор, где при самопроизвольно устанавливающейся (аутотермической) температуре процесса, равной 1298 К, происходит образование цианистоводородной кислоты. Выход HCN составляет 67,0%.

При аналогичных молекулярных отношениях реагентов в газообразной смеси и ее температуре, равной 303 К, самопроизвольно устанавливающаяся (аутотермическая) температура процесса достигает 1253-1283 К, а выход цианистоводородной кислоты – 61,0-62,0%.

Таким образом по сравнению с изобретением-прототипом, предлагаемое изобретение обладает следующими преимуществами: в 1,02-1,16 раза (в зависимости от сопоставления различных периодов работы) увеличивается выход цианистоводородной кислоты.

Изменение основных технологических параметров от температуры исходной газовой смеси

Температура газобразной смеси, К	Состав газобразной смеси, моль/моль		Выход HCN, %	Аутотермическая температура, К
	CH ₄ /O ₂	NH ₃ /O ₂		
273	0,69	0,63	60,5	1233
	0,72	0,66	59,0	1223
	0,75	0,70	58,0	1213
288	0,69	0,63	60,0	1248
	0,72	0,66	59,0	1238
	0,75	0,70	58,0	1228
303	0,69	0,63	63,0	1263
	0,72	0,66	62,5	1253
	0,75	0,70	61,0	1243
318	0,69	0,63	65,5	1278
	0,72	0,66	64,5	1268
	0,75	0,70	64,0	1258
333	0,69	0,63	66,5	1293
	0,72	0,66	65,0	1283
	0,75	0,70	64,5	1273
348	0,69	0,63	67,0	1308
	0,72	0,66	65,5	1298
	0,75	0,70	64,0	1288
363	0,69	0,63	63,0	1323
	0,72	0,66	61,0	1313
	0,75	0,70	58,0	1303

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
