

火焰法合成氢氰酸的研究

廖世健 焦华娟 吴昌贤 李玉兰

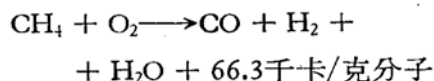
李宗琦 徐兰英

(中国科学院化学物理研究所)

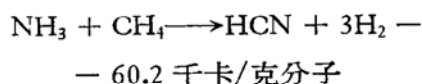
氢氰酸是一种重要的化工产品,在工农业生产上有广泛的用途。火焰法合成氢氰酸是制取氢氰酸(氰化钠或氰化钾)的一个新的途径,近年来国外有一些专利和文献的报导^[1,2]。目前,这方面的工作尚处于试探阶段。

本文简要地报导了我们实验室工作的一些结果。我们采用了几种原料,在一个特殊设计的透明石英燃烧器内,分别考察了影响氢氰酸生成的各种因素。原料及产物气体采用气相色谱法分析,氢氰酸则采用硝酸银络离子生成滴定法^[3]分析。

利用高温火焰中的快速反应合成氢氰酸,它的基本原理是借助于部分的甲烷(或其他烃类)氧化供热,使剩余的甲烷和氨化合成氢氰酸。在甲烷大量过剩以及火焰的高温条件下,甲烷的氧化反应主要是按下列总反应式进行:



剩余的甲烷与氨按以下的总反应式化合成氢氰酸:



在高温火焰中,后一反应可能进行的程度是我们首先关心的一个问题。假定原料气中氨和甲烷的分压均为 0.5 大气压,根据热力学计算,得到不同温度下氨或甲烷的转化率,结果见图 1。图中的曲线表明,当温度为 1,300°K 时,氨与甲烷的转化率可高达 92%。在火焰法合成氢氰酸的过程中,氨和剩余甲烷的分压更低一些,有利于反应向生成氢氰酸的方向进行。通常的常压火焰温度一般都高于 1,500°K,因此,在火焰法合成氢氰酸的过程中,热力学平衡不是影响氢氰酸收率

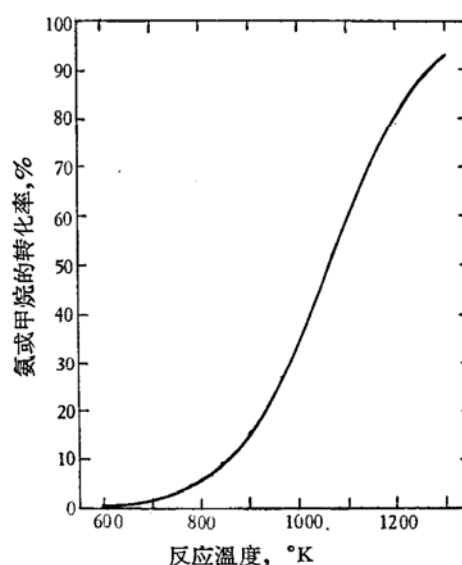


图 1 转化率与温度的关系(热力学计算结果)

的控制因素。

采用什么形式的火焰最为合适，这是一个重要的问题。我们分别考察了预混焰、正向扩散焰、反向扩散焰等不同的火焰形式对

生成氢氰酸的影响。实验结果见表 1。结果表明，就氢氰酸的合成而言，以预混焰为最佳，因此，在以后的一系列工作中均采用预混焰。

表 1 不同形式的火焰对生成氢氰酸的影响

实验编号	火焰形式	实 验 条 件*		反应产物气(体积%)	
		CH ₄ :NH ₃ :O ₂	总流速(毫升/秒)	HCN	NH ₃
C-24	预 混 焰	2:1:1.66	56	7.3	9.5
C-21	反向扩散焰	2:1:1.63	56	2.1	5.5
C-26	正向扩散焰	2:1:1.63	56	1.3	10.8

* 燃烧室未保温。

CH₄-NH₃-O₂ 的比例是影响氢氰酸收率的重要因素。我们进行了改变 CH₄-NH₃-O₂ 比例的条件试验，表 2 中的 C-2 实验是其中的一个较好的条件。在此条件下，火焰温度，根据分析数据和能量衡算，为 1,870°K，火焰的传播速度，经本生灯法测定，为 16 厘米/秒。气体产物中氢氰酸的浓度为 8.8%，除去氢氰酸和氨后的尾气中，氢气浓度为

55.7%，一氧化碳为 29.5%，此气可作为合成气之用。气体产物中氮为 2.5% 左右，一部分是由原料气中带来(此量已知)，一部分是由氨所生成，实验结果表明氨的分解率不高，反应的选择性很好。从尾气中的残余氨和甲烷的量来看，反应未达到平衡，进一步提高氢氰酸的浓度尚有可能。

在 CH₄-NH₃-O₂ 混合物的预混焰中，氢

表 2 不同反应条件下的若干实验结果

实验编号	实验条件*	产物气的组成， 体积%									
		HCN	NH ₃	除去 HCN 和 NH ₃ 后的尾气							
				H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
C-2	CH ₄ :NH ₃ :O ₂ = 2:1:1.71	8.8	7.0	55.7	0.06	2.6	29.5	3.8	5.3	0.4	1.8
C-50	CH ₄ :NH ₃ :O ₂ = 2:1:1.74	9.6	8.8	59.0	0	3.3	28.1	2.2	3.6	0.2	1.1
D-14	炼厂气:NH ₃ :O ₂ =1.4:1:1.71	7.0	7.8	50.1	0	1.8	36.6	1.9	5.1	0.6	2.4
B-33	城市煤气: NH ₃ :O ₂ =1.66:1:0.60	6.8	18.5	32.4	0.7	46.7	16.0	0.4	0.8	0.06	0.08
B-41	CO:NH ₃ :O ₂ = 3.66:2.28:1	0.4	7.4	20.1	0	16.0	50.0	11.2	0	0	0

* 燃烧室除 C-50 实验保温外，其余均未保温。

氰酸是一个不稳定的中间产物，如果整个体系达到平衡，产物中氢氰酸的含量将极微。在不同的火焰部位进行取样分析，有助于确定在什么部位冷却反应气体较为有利。图 2

中的实验曲线表示，在火焰锥尖附近取样得到的氢氰酸浓度已达 8.7%，表明在火焰锥上，大部分的氢氰酸已经生成，当我们将取样点逐步提高，气体中的氢氰酸浓度仍有所

增加。由于管壁的热损失，使气体冷却并使反应冻结，因此在图中未能表示出氢氰酸浓度随取样点离烧咀距离的进一步增加而降低的趋势。

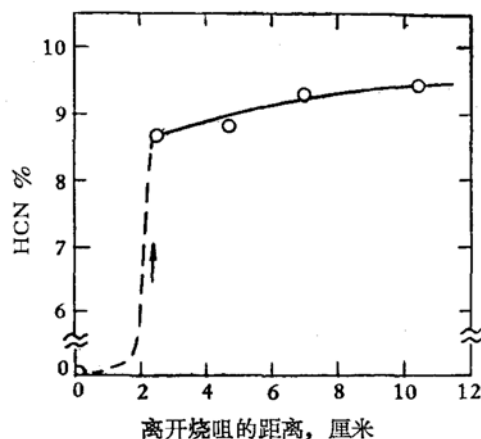


图2 不同部位取样得到的HCN浓度
 $\text{CH}_4:\text{NH}_3:\text{O}_2 = 2:1:1.71$
 箭头表示火焰锥尖

由于氨和甲烷生成氢氰酸是一个吸热反应，因此燃烧室的保温对氢氰酸的生成是有利的。在适当的保温条件下，气体产物中氢氰酸的浓度可达9.5—10%；与此同时，应该注意到不适当的保温也会增加氨的分解和使生成的氢氰酸进一步反应，结果反而使其收率降低。表2中的C-50实验是保温条件下的一个结果，在此条件下，气体产物中氢氰酸的浓度为9.6%，以氨计的氢氰酸收率为44%，选择性为75%，未转化的氨可以循环使用，或以硫酸铵的形式回收作副产品处理。

此外，还考察了燃烧室的直径、稳定火焰的措施等因素对产物中氢氰酸浓度的影响。

用炼厂气或城市煤气和氨、氧混合物的

预混焰也可以得到氢氰酸，收率比以甲烷为原料的稍低，气相中氢氰酸的浓度在6—7%之间(燃烧室未保温)，表2中的D-14, B-33实验是其中的两个例子。我们也进行过以空气代替氧气的实验，企图在工业化时免去制氧设备，但是结果并不满意。

$\text{CO}-\text{NH}_3-\text{O}_2$ 混合物的燃烧也可以得到氢氰酸，但是浓度很低，见表2中的B-41实验。表明火焰中氢氰酸的生成可以是多途径的，例如在 $\text{CH}_4-\text{NH}_3-\text{O}_2$ 混合物的火焰中，大部分的氢氰酸是由氨和甲烷(或它们的不稳定的中间物)生成，但也并不排斥甲烷的氧化产物——CO与氨生成少量氢氰酸的可能性。

火焰法合成氢氰酸的实验结果还表明，此法具有设备和方法简便、资源利用合理、生产成本低等许多优点。由于此反应过程和甲烷部分燃烧制乙炔的方法极为相似，火焰的温度和传播速度也很接近，在这一类型反应的放大问题上有一定的经验可供吸取，这是此法在放大问题上的有利因素。

此外，我们对实验过程中若干奇特的现象，例如：三重锥的预混焰、氨和空气混合物的着火问题以及产物气体中的残氧问题，也进行了初步的分析和讨论。

参 考 文 献

- [1] Seiichi Fujise, Nobuya Nagai, Masaro Mitsunage and Tadahiro Kabayakawa, U. S., 3, 063, 803 (1962); C. A., 58, 5287; Brit., 926, 622.
- [2] Guibet, I. C., Van Tiggelen, A., Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 18, 1284(1963).
- [3] Bark, L. S., Higson, H. G., Analyst, 88, 751 (1963).