

CO/c 153/05



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47821

Kl. 12 o, 16
Kl. internat. C 07 c

Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
„Polskie Odczynniki Chemiczne“*)

Gliwice, Polska

Sposób wytwarzania kwasu rubeanowego

Patent trwa od dnia 16 grudnia 1961 r.

Wiadomo, że kwas rubeanowy (dwuamid kwasu dwutioszczawowego) otrzymuje się w wyniku przyłączenia do drobiny dwucyjanu dwóch drobin siarkowodoru. Ze źródeł literaturowych (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie t. 2 str. 565, Kulberg — Syntezy organicznych reaktywów, Moskwa 1947, str. 119) wynika, że dotychczasowe sposoby otrzymywania kwasu rubeanowego różnią się głównie tylko stosowanym środowiskiem reakcji, którym jest alkohol etylowy lub amoniakalny roztwór siarczanu miedzi.

Sposoby te są mało wydajne, a w przypadku stosowania roztworu siarczanu miedzi wymagają oczyszczania produktu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Janusz Chrzanowski, mgr inż. Franciszek Piechaczek, mgr inż. Władysław Walczyk i inż. Danuta Wirońska.

Stwierdzono, że można otrzymać kwas rubeanowy w bardzo czystej postaci i z wysoką wydajnością, jeżeli reakcję przyłączania między dwucyjanem i siarkowodorem prowadzi się w środowisku wodnego roztworu siarczku amonu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do reaktora doprowadza się strumień gazowego dwucyjanu, otoczony strumieniem gazowego siarkowodoru, otoczonym z kolei grubą warstwą roztworu siarczku amonowego, przy czym wszystkie trzy koncentryczne strumienie gazów i cieczy uderzają w płytkę, ustawioną prostopadle do ich kierunku, dzięki czemu rozbijają się na ściankach reaktora. Powstały kwas rubeanowy w postaci drobnych kryształków o kolorze pomarańczowym spływa z roztworem na dno reaktora. Roztwór siarczku amonu z reaktora zawraca się w sposób ciągły pompą obiegową do góry reaktora. Po zakończeniu reakcji odsącza się kryształy kwasu rubeanowego, przemywa wodą i suszy. Otrzyma-

ny w ten sposób kwas rubeanowy odpowiada wymaganiom dla odczynnika czystego do analiz.

Na rysunku przedstawiono schemat aparatury do wytwarzania kwasu rubeanowego.

Przykład. Do szklanej kolby trójszyjnej 1 o pojemności 10 l z mieszałem 2 i uszczelnieniem rtęciowym 3 wprowadza się 3500 g technicznego pięciowodnego siarczynu miedzi i wlewa 500 ml wody. Kolbę z zawartością podgrzewa się na łaźni parowej 4. Przez boczny tubus kolby 1 wprowadza się stopniowo roztwór 1200 g cyjanku sodu w 2000 g wody. Dla uniknięcia wytwarzania się obfitej piany, mogącej uniemożliwić ciągłe prowadzenie procesu — do kolby wprowadza się z wkraplacza 5 porcjami po kilkanaście ml alkoholu amyłowy lub izoamyłowy. Roztwór cyjanku sodowego i alkoholu amyłowy wprowadza się przez rurkę szklaną, sięgającą do dna kolby 1, utwierdzoną w szczelnym korku gumowym w bocznym tubusie kolby. Wydzielający się w reakcji dwucyjan przechodzi przez chłodnicę wodną 7, umieszczoną w drugim tubusie kolby 1, następnie przez jedną lub dwie płuczki wodne 8 — do nasadki rozbryzkowej 9, umieszczonej w kolbie 10. Do nasadki 9 wprowadza się także siarkowodor (w nadmiarze w stosunku do dwucyjanu) z aparatu Kippa 11 oraz cyrkulujący 0,5%-owy wodny roztwór siarczku amonu ze szklanej pompy obiegowej 12.

Nasadka 9 składa się z trzech rurek szklanych koncentrycznie umieszczonych jedna w drugiej, oraz z okrągłej płytki winidurowej o średnicy nieco mniejszej od średnicy szyjki kolby 10. Płytkę jest zawieszona tuż pod wylotem rurek, pod szczelnym korkiem gumowym, w którym jest utwierdzone nasadki 9. W czasie prowadzenia reakcji wewnętrzna rurka płynie dwucyjan. Strumień dwucyjanu otoczony jest warstwą siarkowodoru płynącego środkową rurką, oba zaś strumienie gazowe otoczone są grubą warstwą wodnego roztworu siarczku amonu. Te trzy koncentryczne strumienie gazów i cieczy, wypływające z nasadki 9 uderzają o winidurową płytkę i rozbryzgują się na ścianki kolby 10. W tym momencie substraty reagują z sobą w głównej swej masie. Powstały w reakcji kwas rubeanowy w postaci drobnych pomarańczowych kryształków spływa wraz z roztworem siarczku amonu po ściankach kolby na dno. Roztwór siarczku amonu z osadu kwasu rubeanowego zasysany jest

przez szklaną pompę obiegową 12 umieszczoną w kolbie 10. Zawracanie roztworu i doprowadzanie siarkowodoru z aparatu Kippa 11 trwa tak długo, aż zużyje się cała ilość roztworu cyjanku sodu, doprowadzanego ze zbiornika 6 do kolby 1.

Podczas reakcji w kolbie 10 panuje podciśnienie 30—50 mm słupa wody. Nadmiar siarkowodoru i gazy reszkowe przechodzą przez butlę 13, regulującą podciśnienie w reaktorze 10, przez płuczkę z wodnym roztworem siarczku amonu 14, przez płuczki z wodnym roztworem ługu sodowego 15 — do pompy próżniowej wodnej 16. Ponieważ reakcja przyłączania siarkowodoru do dwucyjanu jest egzotermiczna, a proces należy prowadzić w temperaturach niższych od 40°C, kolbę 10 w czasie reakcji chłodzi się przez zraszanie wodą, spływającą do podstawionego naczynia 17, a następnie do kanału. Odsączony kwas rubeanowy przemycza się wodą i suszy w temperaturze około 60°C. Otrzymuje się około 550 g kwasu rubeanowego, odpowiadającego wymaganiom dla odczynnika czystego do analiz. Jako produkt uboczny otrzymuje się cyjanek miedziawy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu rubeanowego przez poddanie reakcji przyłączania siarkowodoru do dwucyjanu w stanie gazowym, znamienny tym, że reakcję przyłączania prowadzi się w środowisku wodnego roztworu siarczku amonowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do reaktora doprowadza się strumień gazowego dwucyjanu, otoczony strumieniem gazowego siarkowodoru, otoczonym z kolei grubą warstwą roztworu siarczku amonowego, przy czym wszystkie trzy koncentryczne strumienie gazów i cieczy uderzają w płytkę ustawioną prostopadle do ich kierunku, dzięki czemu rozbryzgują się na ściankach reaktora.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że wprowadzony do reaktora roztwór siarczku amonowego jest w sposób ciągły zasysany pompą z osadu powstałego kwasu rubeanowego i zawracany do reakcji.

„Przedsiębiorstwo

Przemysłowo - Handlowe

„Polskie Odczynniki Chemiczne“

