



COM 3/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 9441.

Albert R. Frank
(Berlin, Niemcy)
i Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy).

Kl. 12 k 8.

12K, 3/16

Sposób wytwarzania wysokoprocentowego cyjanamidu wapnia lub magnezu, względnie ich mieszanin.

Zgłoszono 19 października 1927 r.

Udzielono 29 września 1928 r.

Pierwszeństwo: 23 października 1926 r. dla zastrz. 6, 7; 27 października 1926 r. dla zastrz. 1, 4, 5; 2 grudnia 1926 r. dla zastrz. 2, 3 (Niemcy).

Dotychczasowe próby odwrócenia reakcji odszczepiania amonjaków według wzoru $Me^{II}CN_2 + 3H_2O = Me^{II}CO_3 + NH_3$ z węglanu wapnia na wysokoprocentowy technicznie dający się zużytkować cyjanamitek wapnia okazały się niemożliwe do przeprowadzenia. Znany w literaturze ogólny sposób nie podaje żadnego przykładu tego technicznie tak ważnego zastosowania i rzeczywiście próby wykazały, że przy temperaturze znacznie niższej od temperatury rozkładu węglanu wapnia (np. temperatury niższe o 250°) prędkość przemiany jest zbyt mała, wskutek czego

wydajność procesu jest niedostateczna. Z równania widać, że na 1 mol $CaCN_2$ powstają 3 mol H_2O , tak że niema prawdopodobieństwa korzystnego przekroczenia granicy równowagi zmydlenia, co jest zgodne z wielkim uzyskiem (98 — 99%) przy technicznym wydzielaniu amonjaku z wapno-azotu. Szczegółowe badania wykazały niespodziewanie, że przy stosowaniu odpowiednich temperatur można otrzymać z odpowiednich węglanów wysokoprocentowy cyjanamitek wapnia (wapno-azot) względnie magnezu.

Im bardziej zbliża się reakcja do tem-

peratury rozkładu węglanów, tem większa jest też szybkość powstawania cyjanamidu. Przy użyciu węglanu, którego temperatura rozkładu jest tak niska, jak np. węglanu magnezu, okazało się, że uzysk cyjanamidu jest dobry nawet przy temperaturach wyższych o 50°C i więcej. Wogóle można określić granice temperatury korzystnej dla otrzymywania cyjanamidów wapnia, względnie magnezu, przez działanie lotnego amonjaku na węglany w ten sposób, że temperatura ta powinna być niższa lub nieco wyższa od temperatury dysocjacji. Otrzymuje się np. przy temperaturze 700 — 850°C 80 — 95%-wy cyjanamid wapnia przy 10 — 20% wyzyskaniu amonjaku. Straty azotu wynoszą najwyżej 5%.

Jako materiał surowy może służyć dowolny węglan wapnia pochodzenia naturalnego lub technicznego, jak suszony mułek węglanowy, kamień wapienny, kreda, marmur i t. d.

Dla węglanów magnezu (jak magnezyt) wynosi odpowiednia temperatura 500 — 600°C i wyżej, dla węglanów mieszanych, jak np. dolomit — 550 — 700°C. Przy dalszym przekształcaniu procesu okazało się, że wyniki są szczególnie korzystne przy zachowaniu określonego stosunku prędkości gazu do stopnia napełnienia przestrzeni reakcyjnej surowym materiałem. Wiadomo, że prędkość dysocjacji węglanu jest zależ-

na od warunków i od pochodzenia węglanu (porównaj L. Andrussow. Z. f. phys. Ch. 1925 115, str. 278). Wielką rolę odgrywa tu wielkość ziarn, zanieczyszczenia, kształt kryształów i t. d. Podczas gdy dla danej temperatury równowaga CO₂ w fazie gazowej jest jednakowa dla wszystkich węglanów wapnia, to prędkość z jaką nastaje równowaga jest zależna od jakości materiału. Oczywiście jest, że przy wiązaniu amonjaku w postaci cyjanamidu atom węgla pochodzącego z węglanu, decyduje o stopniu azotowania, tak że szybka dysocjacja węglanu zmniejsza stopień wyzyskania azotu. Oprócz tego obowiązuje oczywiście reguła temperatury i prędkości.

Chcąc zatem osiągnąć jak najkorzystniejszy wyzysk cyjanamidu należy stwierdzić doświadczalnie, że uniknięto wyżej wspomnianych trudności przez zastosowanie określonej prędkości przepływu gazu w stosunku do jednostek ciężaru użytego węglanu i przy ciśnieniu normalnem lub większem. Prędkość przepływu powinna przekraczać 500 litrów na godzinę i objętość ładunku. Górna granica jest mniej ściśle określona, lecz nie należy przekraczać 5000 litrów na godzinę, bo wtedy wyzyskanie przepływającego amonjaku przez fazę stałą może być nieekonomiczne.

Jako przykład może służyć niżej podane zestawienie:

Temperatura	NH ₃ litr/godzina	% N jak cyjanamid
700°	500	6 czas i ciężar
700°	1000	10,7 ładunku taki sam

Stwierdzono dalej, że istnieje pewien związek, pomiędzy temperaturą i szybkością przepływu, mianowicie przy zastosowaniu większej szybkości przepływu amonjaku (gazu) można obniżyć temperaturę reakcji o 50°, a nawet 100° i więcej. Fakt ten jest ważny ze względów technicznych,

bo im niższa jest temperatura, tem mniej używa się paliwa i mniej niszcza się przyrządy, a z drugiej strony wielka szybkość przepływu działa przy wzrastającej temperaturze na dysocjację jak pewnego rodzaju próżnia.

Także i to zjawisko ilustrują przykłady:

Temperatura	NH_3 litr/godzina	% N w cyjanamidzie
800°	500	7,5
700°	500	6,0
750°	1000	13,2
700°	1000	15,0

Cyfry te wykazują jasno, że przy tej samej prędkości przepływu szybkość reakcji wzrasta wraz z temperaturą; z drugiej strony wzrost prędkości umożliwia obniżenie temperatury, przyczem widoczny jest też korzystny wpływ użycia innego materiału surowego.

Dalszym warunkiem jest unikanie wszelkiej możliwości rozkładu amonjaku, bo przy temperaturach panujących w czasie reakcji położenie równowagi przechyla się silnie w stronę rozkładu amonjaku, więc należy unikać obecności jakichkolwiek katalizatorów. Należy zatem unikać obecności metali, jak żelazo, nikiel lub ich połączenia i z tego powodu używać naczyń (retort, rur) z materiałów ceramicznych, szczególnie nadaje się do tego celu kwarc.

Pewne domieszki wpływają korzystnie na prędkość reakcji, przez co z łatwością można powiększyć reakcje o 25% i więcej. Jako takie domieszki można wymienić tlenek wapnia, węglan sodu i fluorek wapnia. Korzystne wyniki osiąga się również, jeżeli gaz amonjakalny działa pod ciśnieniem i znajduje się w spoczynku lub w ruchu. Tego nie można było przewidzieć, bo endotermiczny proces $M^{II}CO_3 + 2NH_3 = M^{II}CN_2 + 3H_2O - 50000$ kal przebiega w prawą stronę przy wzroście liczby cząsteczek, więc w myśl zasady o najmniejszym przymusie powinienby przebiegać w lewo przy wzroście ciśnienia, za czem przemawia również zmydlanie się pod ciśnieniem wapno-azotu na amonjak.

Ciśnienie w układzie $M^{II}CO_3 + 2NH_3$ nie musi być wytworzone wyłącznie zapomocą amonjaku, lecz można użyć do tego celu mieszanin amonjaku z gazami obojęt-

nymi, jak woda lub azot. Można również użyć mieszanin gazowych, wytwarzających amonjak i zawierających już amonjak.

Najkorzystniejszy jest naogół ten zakres temperatur, przy których ciśnienie powodujące dysocjację (w układzie niesprężonym) jest nieco wyższe lub nieco niższe od 1 atm. Wielkość stosowanego ciśnienia dostosowuje się naogół do temperatury w ten sposób, że przy temperaturach, przy których ciśnienie dysocjacyjne węglanów zostało osiągnięte należy ciśnienie powiększyć. O ciśnieniu decyduje także położenie równowagi dysocjacji amonjaku. Naogół ciśnienia wynoszące 3 — 10 atm są wystarczające dla osiągnięcia technicznie korzystnych wyników, lecz można też stosować ciśnienie wyższe.

Otrzymane w ten sposób cyjanamidy nadają się nie tylko dla celów rolnictwa, lecz szczególnie dla przemysłu chemicznego, np. do wytwarzania kwasu cyjanowodorowego (patent niemiecki Nr 417 018) i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wysokoprocen-
towych cyjanamidów wapnia, magnezu
lub ich mieszanin, znamieny tem, że ga-
zem amonjakowym działa się na technicz-
ne lub naturalne węglany, jak np. węglan
strącony, kamień wapienny, kreda, mar-
mur, magnezyt, dolomit i t. d. przy tempe-
raturze równej, nieco niższej lub nieco
wyższej od temperatury dysocjacji wę-
glanu.

2. Wykonanie sposobu według zastrz.
1, znamienne tem, że w czasie działania

gazu amonjakowego na naturalne względnie techniczne węglany lub ich mieszaniny, zwiększa się jego prędkość przepływu.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że przy wzroście prędkości przepływu stosuje się niższe temperatury.

4. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienne tem, że działanie gazu amonjakowego przeprowadza się bez metali lub związków metali, przyspieszających rozkład amonjaku, jak np. żelazo, nikiel i w tym celu przeprowadza się reakcję w naczyniach z materiałów ceramicznych, przyczem szczególnie dobrze nadaje się kwarc.

5. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 — 4, znamienne tem, że do surowego materiału dodaje się domieszki takie jak tlenek wapnia, węglan sodu i tlenek wapnia.

6. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienne tem, że gaz amonjakalny, działający na węglany w zakresie temperatury ich dysocjacji, znajduje się w spokoju albo w ruchu (przepływu) i działa pod ciśnieniem np. 3 — 10 atm i wyżej.

7. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienne tem, że ciśnienie w układzie wytwarzającym cyjanamid podtrzymuje się nie tylko przy pomocy amonjaku, lecz częściowo także przez dodawanie gazów obojętnych w stosunku do reakcji powstawania cyjanamidu, jak np. azot, wodór lub ich mieszanina.

Albert R. Frank.

Nikodem Caro.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

