



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.I.1966 (P 112 581)

Pierwszeństwo: 01.IV.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 10.XII.1968

Kl. 12 o, 17/04

MKP C 07 c 133/10

UKD

Właściciel patentu: VEB Stickstoffwerk Piesteritz, Piesteritz (Niemiecka
Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania dwuwęglanu aminoguanidyny metodą ciągłą

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwuwęglanu aminoguanidyny metodą ciągłą.

Znany jest sposób wytwarzania dwuwęglanu aminoguanidyny przez reakcję stężonego roztworu wodnego cyjanamidu o zawartości azotu na przykład 90—120 g na litr, z hydrazyną lub jej solami i następne strącanie za pomocą rozpuszczalnych węglanów. Poza tym wiadomo, że w celu uzyskania wysokiego stopnia przereagowania hydrazyny należy stosować roztwór cyjanamidu w nadmiarze, a dodawanie hydrazyny lub jej soli powinno następować możliwie szybko przy wartości $\text{pH} > 8$.

Okazało się jednak, że w tym znanym procesie mimo szybkiego dodawania hydrazyny do stężonego roztworu cyjanamidu, tworzą się produkty uboczne, co powoduje stratę znacznych ilości cyjanamidu, który jak wspomniano, stosowany jest w nadmiarze. Straty są tym znaczniejsze, im większe ilości substratów poddaje się reakcji. Również dodatkowe alkalizowanie mieszaniny stanowiącej sole hydrazyny i cyjanamid powodują, przy ilościach stosowanych na skalę techniczną, powstawanie większych ilości produktów ubocznych, ponieważ z chwilą zalkalizowania środowiska, reakcja syntezy przebiega spontanicznie i jest silnie egzotermiczna tak, że utrzymanie właściwej temperatury reakcji jest bardzo trudne. Wszystkie te reakcje uboczne powodują zwiększone zużycie cyjanamidu odbiegające znacznie od stechiometrycz-

2

nego składu składników wyjściowych. W celu przeprowadzenia 85% przemiany hydrazyny konieczne jest zachowanie stosunku hydrazyny do cyjanamidu wynoszącego 1:1,8.

Stwierdzono, że reakcje uboczne zahamowuje się w znacznym stopniu, jeśli do reaktora doprowadza się jednocześnie w sposób ciągły składniki reakcji oraz środek alkalizujący, korzystnie amoniak, przy czym podczas procesu utrzymuje się wartość pH środowiska reakcji wynoszącą 7,2—8,0, zaś stosunek molowy cyjanamidu do hydrazyny w granicach 1,05:1 do 1,5:1.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zachowując takie warunki procesu można stosować roztwór cyjanamidu o niskim stężeniu azotu na przykład 60—80 g na litr czyli produkt otrzymywany technicznie, bez potrzeby jego zateżniania.

Według wynalazku proces prowadzi się w ten sposób, że przygotowuje się małą objętość, korzystnie 5—10% pojemności reaktora, roztworu reakcyjnego składającego się z roztworu cyjanamidu i hydrazyny lub soli hydrazyny o wartości $\text{pH} = 7,2\text{—}8,0$. Roztwór ogrzewa się do temperatury 50—80°C, dodając jednocześnie podczas mieszania, hydrazynę lub jej sole, roztwór cyjanamidu o stężeniu azotu 60—80 g na litr i amoniak korzystnie gazowy, w taki sposób aby wartość pH nie była wyższa, ani niższa od 7,2—8,0.

Szybkość doprowadzania składników reakcyjnych do reaktora reguluje się tak, aby mieszanina reak-

cyjna przebywała w reaktorze w ciągu 10—30 minut, zwłaszcza 20 minut. Przez ewentualne chłodzenie zapobiega się przekroczeniu temperatury reakcji, którą utrzymuje się w granicach 50—80°C. Mieszaninę reakcyjną odprowadza się z reaktora w sposób ciągły, zaś wytrącanie dwuwęglanu aminoguanidyny następuje w zbiornikach w znany sposób, za pomocą rozpuszczalnych węglanów, na przykład węglanu sodowego.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 30 10
litrów wprowadza się roztwór reakcyjny zawierający 1,33 kg siarczanu hydrazyny (97%) i 5 litrów roztworu cyjanamidu zawierającego 68,3 g azotu w litrze. Wartość pH roztworu wynosi 7,9. Reaktor wyposażony jest w mieszadło, przyrządy 15
do mierzenia wartości pH i temperatury oraz przewody doprowadzające i odprowadzające. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 70°C dodaje się w sposób ciągły podczas mieszania siarczan hydrazyny (97%) z szybkością 367 g/minutę 20
oraz roztwór cyjanamidu o stężeniu azotu 66,5 g/l z szybkością 1,47 litrów/minutę. Jednocześnie wprowadza się gazowy amoniak w taki sposób, aby utrzymać wartość pH w granicach 7,2—8,0. Stosunek molowy hydrazyny do cyjanamidu wynosi 25
1:1,27. Temperaturę utrzymuje się w granicach 75—77°C. Po osiągnięciu objętości 50 litrów, odprowadza się przez syfon roztwór reakcyjny w ilości odpowiadającej ilości doprowadzanych reagentów. Do roztworu reakcyjnego odprowadzanego 30
w ciągu 2 godzin, dodaje się 45 g węglanu sodowego. Po 20 godzinach otrzymuje się 37,7 kg węglanu aminoguanidyny o czystości 98,7%. Wydajność wynosi 83,3% w odniesieniu do wprowadzonej 35
hydrazyny i 65,5% w odniesieniu do cyjanamidu.

Przykład II. Postępując jak opisano w przykładzie I otrzymuje się przy stosunku molowym cyjanamidu do hydrazyny 1,07:1, 99% dwuwęglan aminoguanidyny o wydajności 80% w odniesieniu do hydrazyny i 74,8% w odniesieniu do cyjanamidu.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się przy stosunku molowym cyjanamidu do hydrazyny 1,52:1, 99,7% dwuwęglan aminoguanidyny, o wydajności 87,1% w odniesieniu do hydrazyny i 57,3% w odniesieniu do cyjanamidu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwuwęglanu aminoguanidyny metodą ciągłą przez działanie wodnego roztworu cyjanamidu na hydrazynę i (albo) jej sole w temperaturze 50—90°C, w obecności amoniaku jako środka alkalinizującego i przez następne wytrącenie produktu za pomocą rozpuszczalnych w wodzie węglanów, **znamienny tym**, że do reaktora doprowadza się jednocześnie i w sposób ciągły roztwór cyjanamidu, hydrazynę lub jej sole oraz środek alkalinizujący, przy czym utrzymuje się wartość pH w granicach 7,2—8,0, zaś stosunek molowy cyjanamidu do hydrazyny lub jej soli w granicach 1,05:1 do 1,5:1, po czym po 10—30 minutach, zwłaszcza 20 minutach przebywania reagentów w reaktorze, mieszaninę poreakcyjną odprowadza się w sposób ciągły na zewnątrz układu reakcyjnego, a produkt reakcji wyodrębnia się w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do reakcji z hydrazyną lub jej solą wprowadza się roztwór cyjanamidu o stężeniu azotu 60—80 g na litr.