

30 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7C127/10

Nr 2276.

Kl. 12 o 17.

Société des Produits Azotés
(Paryż, Francja).**Sposób oddzielania mocznika z roztworu, zawierającego wodę, kwas, mocznik i ewentualnie składniki pochodnych mocznika.**

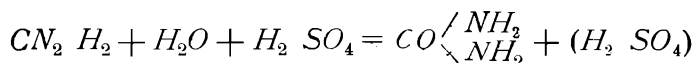
Zgłoszono 15 listopada 1922 r.

Udzielono 18 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 29 listopada 1921 r. dla zastrz. 1, 2; 3 listopada 1922 r. dla zastrz. 3, 4, 5, 6 (Francja).

Mocznik otrzymuje się przemysłowo z cyjanamidu wapniowego, w którym zamienia się wapno przez reaktyw tak, żeby uwolnić cyjanamid $CN_2 H_2$, który natych-

miast jest poddawany działaniu czynnika hydratyzującego, zwykle kwasu siarkowego, zgodnie z reakcją:



Roztwory mocznika, otrzymane tym sposobem, są kwaśne i rozcieńczone. Dotychczas gdy chciano wydzielić z nich mocznik, należało zobojętnić kwas zapomocą zasady, która powoduje tworzenie się nierozpuszczalnego siarczanu, filtrować osad siarczanu, przemyć go i stężyć roztwór, aż do możliwości krystalizacji.

Sposób ten pociąga za sobą stratę kwasu i zasady, idącej na jego zobojętnienie oraz konieczność filtracji i przemywania.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym, dokonany przez p. Cochet, mocznik przeciwnie, jest odosobniony, dzięki zastosowaniu sposobu, w który wchodzi w grę czynniki tylko ściśle fizyczne i przeto nie wymagające żadnego zużycia reaktywów.

Sposób, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, opiera się na uwagach następujących:

Roztwór o trzech składnikach (np. mocznik, woda, kwas siarkowy) może być w

ny do 0° osadza kryształy mocznika, które pozostają w równowadze z fazą ciekłą, zawierającą cały kwas siarkowy, wodę i nieco mocznika w stanie rozpuszczonym.

Ponieważ faza stała tego układu w równowadze (mocznik krystaliczny) jest daleko znaczniejszą niż faza ciekła (woda, kwas siarkowy), wytwarza się przeto obfity osad kryształów, pomiędzy którymi faza ciekła jest rozmieszczona. Oddziela się o obie fazy np. zapomocą centryfugi i oczyszcza się mocznik przez sklarowywanie lub innym odpowiednim sposobem. Wystarcza następnie wysuszyć kryształy.

Sposób ten może mieć odmianę w wypadku, gdy jest on zastosowany w fabryce, która ma do rozporządzenia ciepło niewyżytkiwane. W tym wypadku usuwa się pierwszą fazę (osad lodu) i sprowadza roztwór wprost do przewidzianego stężenia prostem odparowywaniem w próżni przez podgrzewanie — są to warunki, w których mocznik pozostaje stałym w obecności kwasu siarkowego, co również zostało stwierdzonem.

Sposób może być stosowany, jak to było powiedziane: albo bez oddzielania uprzedniego lodu t. j. przez bezpośrednie stężanie zapomocą ciepła w warunkach, gdy mocznik jest stały w ośrodku kwaśnym, albo z oddzieleniem uprzednim lodu, czy wodzianu kwasowego przez ochładzanie.

a) Wypadek zastosowania bez uprzedniego oddzielania.

W wyłożeniu tego wypadku zastosowania, użyto wyobrażenia trójkątnego na figurze załączonego rysunku (trójkąt równoboczny E. U. S.).

Roztwór cyjanamidu po hydratyacji i przemianie na mocznik jest wyobrażony np. punktem *s* na trójkącie E. U. S., który odpowiada następującemu składowi w odsetkach:

$CO \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$	— 37,45%
H_2O	— 57,02%
$H_2 SO_4$	— 5,53%

Punkt ten znajduje się w trójkącie, w miejscu odpowiadającym roztworom nienasyconym na 20°.

Wyparowuje się pod ciśnieniem zmniejszonym, nie przekraczając temperatury 75°. Jest nawet wyrachowanie do posuwania próżni tak daleko, jak to tylko można tak, żeby mieć niski punkt wrzenia.

Stosunek $\frac{H_2 SO_4}{\text{mocznik}}$ nie zmienia się

w miarę wyparowywania i skład cieczy idzie na wykresie po torze *s, q*. Ponieważ punkt *a* znajduje się na izotermie 70°, która jest miejscem roztworów nasyconych, więc kryształy osadzają się, wychodząc z tego punktu aż do chwili przerwania wyparowywania t. j. gdy osiągnie się 75°. W tym momencie faza ciekła wyobraża skład punktu *q* czyli:

$CO \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$	— 81,8
H_2O	— 6,1
$H_2 SO_4$	— 12,1

Ilość kryształów mocznika osadzona od *a* do *q* przedstawia 29% całkowitego mocznika, istniejącego w roztworze na początku wyparowywania.

Roztwór ostudzony do 11° daje już obfity osad kryształów. W miarę chłodzenia skład zmienia się idąc po prostej *q* — kwas 53°.

W *d* spotyka się izotermę o 11°. Można wtedy oddzielić kryształy pierwotnych wód kwaśnych, które przedstawiają skład punktu *d* czyli:

$CO \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$	— 62.
H_2O	— 13.
$H_2 SO_4$	— 25.

Ilość mocznika osadzonego w ciągu tego ochładzania równa się 63—64% całkowitego.

tego mocznika, istniejącego w układzie przed wyparowywaniem.

b) Wypadek zastosowania z uprzedniem oddzieleniem lodu.

To oddzielanie skutecznia się najlepiej z roztworami siarkowemi mocznika, ubogimi w H_2SO_4 .

Mieszanina eutektyczna odpowiada koncentracji o 34% mocznika. Powyżej tej zawartości roztwory osadzają mocznik; poniżej — osadzają one lód. Temperatura osadzania mieszaniny eutektycznej znajduje się pomiędzy $10^{\circ} C$ i $15^{\circ} C$.

Roztwory mocznika otrzymane z cyjanamidu, których stopień stężenia jest niższy od 34% mocznika, mogą być przeto stężane przy użyciu tego sposobu.

W jednym i drugim przykładzie realizacji, wody pierwotne, oddzielone na centryfudze, jak to było powyżej powiedziane, są używane do hydratacji nowych ilości cyjanamidu. Mocznik oczyszczany jest przez sklarowywanie.

Jeżeli zdać sobie sprawę z tego, że można hydratyzować zapomocą 1 części wód pierwotnych procesu opisanego powyżej, ilość łągu cyjanamidowego, który daje, dzięki tej hydratyzacji, ilość mocznika podwójną, niż ta, która jest wprowadzona przez wody pierwotne, to widoczne jest, że ten cykl pozwoli oddzielić w postaci mocznika skryształizowanego całość mocznika zapomocą łągu cyjanamidu.

Przeprowadzone studia wykazały jeszcze, że wydajność mocznika wykryształizowanego jest tem większą, im ilość kwasu w stosunku do mocznika jest mniejszą i im stężenie roztworu jest dalej posunięte.

Tak więc roztwory zawierające od 0,3 części do 0,5 części H_2SO_4 na 1 część azotu i stężone aż do punktu, kiedy kwas osiąga kondensację kwasową do 53° Baumé, dają wydajność przemysłową bardzo dobrą mocznika wykryształizowanego.

W fabrykach, znajdujących się w dobrych warunkach do wytwarzania zimna, jest bardzo korzystne stężyć roztwory przez ochładzanie i osadzanie lodu: oddzielenie 1 kg wody tym sposobem wymaga tylko około 100 jednostek zimna (frygorji), gdy tymczasem potrzeba więcej niż 600 kaloryj do oddzielenia tej samej ilości wody przez odparowywanie.

Zużycie reagentów jest minimalne, gdyż kwas siarkowy rekuperowany przy mniej więcej 53° Bé, w postaci ciekłej po centryfugacji, może służyć do hydratyzacji nowej ilości cyjanamidu.

Jak to było wyżej zaznaczone zużycie wapna jest usunięte.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Proces oddzielania mocznika i mieszaniny wody, kwasu i mocznika, znamienny tem, że stęża się przez działanie ciepła i przy zmniejszonym ciśnieniu roztwór wody, kwasu i mocznika przy temperaturze niższej od $75^{\circ} C$, aż do takiego punktu, iż może osadzać tylko mocznik w ciągu tego stężania, przyczem następnie ochładza się roztwór, aż do temperatury dość niskiej, by wywołać krystalizację mocznika i oddziela się mocznik od pozostałej mieszaniny wody i kwasu, tak ściśle, jak to jest opisane.

2. Proces oddzielania mocznika od mieszaniny z wody, kwasu i mocznika, według zastrz. 1, znamienny tem, że przed stężeniem roztworu wody, kwasu i mocznika ochładza się roztwór dostatecznie, by utworzyć lód (lub wodzian kwasowy bardzo ubogi w kwas), który oddziela się od roztworu przed przystąpieniem do stężania, ściśle tak, jak to jest opisane.

3. Proces oddzielania mocznika z mieszaniny wody, kwasu siarkowego i mocznika, znamienny tem, że stęża się przez działanie ciepła pod zmniejszonym ciśnieniem roztwór wody, kwasu siarkowego i mocznika o temperaturze niższej od $75^{\circ} C$ aż do

takiego punktu, że roztwór ten może tylko osadzać mocznik w ciągu tego stężania, przyczem ochładza się roztwór w przybliżeniu do 0°C , by wywołać krystalizację mocznika, i oddziela się mocznik od pozostałej mieszaniny wody i kwasu, ściśle tak, jak to jest opisane.

4. Proces oddzielania mocznika z mieszaniny wody, kwasu siarkowego i mocznika, według zastrz. 2, znamienny tem, że przed stężeniem roztworu wody, kwasu siarkowego i mocznika, ochładza się roztwór dostatecznie, by utworzyć lód, który oddziela się od roztworu przed procesem stężania, ściśle tak, jak to jest opisane.

5. Proces oddzielania mocznika z mieszaniny wody, kwasu siarkowego i mocznika, zawierającej od 10 do 20% kwasu siarkowego, znamienny tem, że ostudzony roztwór wody, kwasu siarkowego i mocznika przy temperaturze dostatecznej do utworzenia wodzianu kwasu siarkowego, bardzo biednego w jednowodzian, po oddzieleniu go, stęża się zapomocą ciepła przy niskiej

temperaturze tak daleko, że może on przy tem stężaniu osadzić tylko mocznik, poczem ochładza się roztwór w przybliżeniu do 0°C , dla wywołania krystalizacji mocznika i wreszcie oddziela mocznik od pozostałej mieszaniny wody i kwasu, ściśle tak, jak to jest opisane.

6. Zastosowanie procesu oddzielania mocznika według zastrz. 1 i 2, w roztworze wody, kwasu i mocznika, otrzymywane przez hydratację zapomocą jednej części wód pierwotnych, pochodzących ze wspomnianego procesu, znamienny tem, że ilość ługu cyjanamidowego, daje dzięki tej hydratacji podwójną ilość mocznika w porównaniu z tą, jaka się wprowadza przez wody pierwotne, a to w celu, by odosobnić w postaci mocznika krystalizowanego całą ilość mocznika, wprowadzonego przez ług cyjanamidowy, ściśle tak, jak to jest opisane.

Société des Produits
Azotés.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

