

6 października 1932 r.

C01C 3/18

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16451.

Kl. ~~12 k II.~~

12R, 3/18

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

Sposób wytwarzania cyjanamidów wapniowców.

Zgłoszono 29 stycznia 1930 r.

Udzielono 30 maja 1932 r.

Pierwszeństwo: 8 lutego 1929 r. (Niemcy).

Znana metoda wytwarzania syntetycznego amonjaku polega na tem, że z koksu i pary wodnej lub koksu i powietrza, razem lub oddzielnie, otrzymuje się mieszaninę wyjściową do syntezy amonjaku. Taka gazowa mieszanina składa się z wodoru, tlenku węgla, azotu, a w przypadku gazu czadnicowego tylko z tlenku węgla i azotu. Zawarty w niej tlenek węgla zostaje przemieniony parą wodną nad kontaktami na kwas węglowy i wodór, poczem kwas węglowy zostaje usunięty po sprężeniu, np. do prawie 27 atm. Gaz wolny od kwasu węglowego spręża się do 200 atm, w mie-
dzianych płóczkach uwalnia od resztek

tlenku węgla albo w płóczce azotowej kolumny Lindego oddziela od tlenku węgla, a potem, przez ściśle regulowanie warunków i dodatek azotu, doprowadza się stosunek mieszaniny do 75 objętościowych % wodoru i 25 objętościowych % azotu, przy którym jest ona już przygotowana do przemiany kontaktowej.

Wiązanie tak powstałego amonjaku w nawozową postać cyjanamidu wapniowego amonjaku odbywa się tylko w obecności tlenków węgla przez przepuszczanie amonjaku w 600—800" ponad węglanem wapnia. Jednocześnie wytwarza się wodór pod wpływem wody reakcyjnej, powstającej

przy wiązaniu amonjaku. Przemiana prze-
rywa się jednak szybko, zwłaszcza w niż-
szych temperaturach (600—700°) przy do-
datku ciężkich metali pierwszej grupy ukła-
du perjodycznego, np. miedzi lub jej soli
albo tlenków. Gazy, uchodzące z pieca
przy wytwarzaniu cyjanamidu, zawierają
np. 51% amonjaku, 29% tlenku węgla,
7% wodoru, 7% azotu, 6,2% kwasu węgło-
wego, zaś po skropleniu amonjaku i kwasu
węglowego 65% tlenku węgla, 17% wodo-
ru i 17% azotu.

Stwierdzono, iż można osiągnąć znacz-
ne uproszczenie przy wytwarzaniu cyjana-
midu z amonjaku przez przemianę tlenku
węgla na wodór, służący do syntezy amo-
njaku.

Istnieją dwie możliwości otrzymywa-
nia tlenku węgla:

- 1) z gazu czadnicowego,
- 2) z ciśnieniowej płóczki miedzianej
lub z kolumny Lindego.

Istnieją również dwie możliwości dal-
szej zamiany tlenku węgla, uchodzącego z
pieca cyjanamidowego:

- 3) w kontaktowym piecu wodorowym,
- 4) usuwanie wodoru w ciśnieniowej
płóczce do tlenku węgla lub w kolumnie
Lindego.

Proces ten prowadzi się, np., w nastę-
pujący sposób (według 1 i 3): tlenek wę-
gla gazu czadnicowego przechodzi zmie-
szany wraz z amonjakiem ponad węglą-
nem wapnia. Powstaje cyjanamid wapnia,
a uchodzący gaz zawiera po skropleniu
amonjaku, jak to podano powyżej, tlenek
węgla, wodór i azot. Ta mieszanina gazów
przechodzi wraz z pozostałym gazem wy-
ściowym, służącym do syntezy amonjaku,
do kontaktowego pieca wodorowego, przy-
czem zawarty w mieszaninie tlenek węgla
pod wpływem zachodzącej reakcji powo-
duje wytwarzanie się wodoru. Nieprzemie-
niony tlenek węgla, którego zawartość
można podwyższyć przez odpowiednie na-
stawienie biegu kontaktowego pieca wodo-

rowego, oddziela się zapomocą ciśnienio-
wej miedzianej płóczki lub kolumny Lin-
dego od wodoru, poczem można go użyć
do nowego procesu otrzymywania cyjana-
midu (porównaj 2). Można jednak gaz, u-
chodzący przy otrzymywaniu cyjanamidu,
wprowadzać bezpośrednio do miedzianej
płóczki ciśnieniowej lub kolumny Lindego,
mianowicie wtedy, gdy ilość tego gazu jest
względnie mała w stosunku do ogólnej ilo-
ści wytwarzanych gazów, służących do syn-
tezy amonjaku (porównaj schemat stop-
niowanej produkcji). Jasnym jest, że do-
prowadzanie gazów, uchodzących przy wy-
tworzeniu cyjanamidu, do przejściowej fa-
zy amonjakalnego obiegu odbywa się pod
tem ciśnieniem, jakie panuje w danej fazie
podczas syntezy amonjaku.

Stosunki ilościowe wynikają z następu-
jącego przykładu: przy wytwarzaniu cyja-
namidu wapniowego z amonjaku i tlenku
węgla ilość tlenku węgla, zależnie od uży-
tego procentowego stosunku $CO : NH_3$, wy-
nosi około 5—10 m³ na 1 kg $N(CaCN_2)$.
Jednakże z tej użytej ilości zużywa się
przy tworzeniu CO_2 lub H_2 przy wszelkich
stosunkach $CO : NH_3$ stałą ilość 2—2,5 m³
na 1 kg $N(CaCN_2)$. Skoro się tedy do-
prowadza CO do fazy, gdzie powstaje cy-
janamid, wówczas uchodzący gaz zawiera
na każdy kilogram N w cyjanamidzie wap-
niowym 2,5 m³ wodoru. Jeśli teraz gaz
wolny od związków azotu prowadzi pod
ciśnieniem 10—20 atm przez ciśnieniową
miedzianą płóczkę, to te 2,5 m³ wodoru
przejdzie w czystą i nadającą się bezpo-
średnio do syntezy amonjaku postać, da-
jąc znów 1 kg N w postaci $NH_3.CO$ na-
wraca znów do procesu otrzymywania cy-
janamidu, gdzie dodatkiem 2,5 m³ świeże-
go gazu należy go dopełnić do wymaganej
zawartości. Syntetyczny NH_3 służy z kolei
również do otrzymywania cyjanamidu.

To połączenie procesów, według wynalazku, daje następujące korzyści: tlenek
węgla przy operacji wiązania amonjaku

nad węglanem wapnia na cyjanamid wapniowy służy tylko za czynnik przesuwający równowagę, dzięki usuwaniu wody reakcyjnej, zostając przytem przemieniony na dwutlenek węgla i wodór. Wzrost zawartości tlenu węgla w amonjaku powoduje procentowy wzrost procesu wiązania tego ostatniego na cyjanamid. Uchodzący gaz, zawierający wodór z przeróbki 20—30% tlenu węgla, jest szczególnie czysty, gdyż węglan wapnia działa samoczynnie oczyszczająco; jest to bardzo korzystne dla obiegu kołowego w syntezie amonjaku. A więc określone fazy przerobu, zachodzące w obu sposobach, w omawianym wynalazku zostają całkowicie lub częściowo połączone ze sobą w jedną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cyjanamidów wapniowców z węglanów wapniowców, tlenu węgla i syntetycznego amonjaku, którego wodór otrzymywany jest całkowicie lub częściowo z przerobu tlenu węgla, znamieny tem, że wodór stosowany do syntezy amonjaku wytwarzany jest przy przeróbce tlenu węgla na cyjanamid podczas wiązania amonjaku z węglanem wapniowca.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że przemianę tlenu węgla łączy się w ten sposób w biegu kołowym z syntezą amonjaku, że tlenek węgla początkowych gazów, służących do wytwarzania wodoru, przed lub po kontaktowej przemianie wodoru oddziela się chemicznie lub fizycznie znanym sposobem i miesza z amonjakiem przy wiązaniu go na cyjanamid.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że gaz odlotowy, powstający przy otrzymywaniu cyjanamidu, po skropleniu amonjaku i dwutlenku węgla dla otrzymania nieprzemienionego czystego tlenu węgla, zostaje doprowadzony do ciśnieniowej płóczki miedzianej albo do kolumny Lindego, względnie w celu zupełnego przemienienia nieprzetworzonego tlenu węgla przetworzony zostaje z parą na dwutlenek węgla i wodór.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tem, że włączanie poszczególnych faz przemian do obiegu kołowego syntezy amonjaku odbywa się pod temi ciśnieniami, jakie panują w danej fazie syntezy amonjaku.

Nikodem Caro.
Albert R. Frank.

Zastępca: Inż. dypl. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

Schemat stopniowanej produkcji

