



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 449 A1

4(51) C 01 C 3/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 C / 260 213 0	(22)	21.02.84	(44)	24.04.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
(72)	Schunk, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hohn, Richard, Dipl.-Chem.; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Braumann, Dietrich, Dipl.-Ing.; Schweizer, Heidrun, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat und Natriumcarbonat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat aus Harnstoff und Natriumcarbonat im Molverhältnis 1,8–2,2:1 im Temperaturbereich bis 180 °C. Ziel der Erfindung ist es, ein von Cyanid und Korrosionsprodukten des Reaktors freies Produkt in hoher Qualität und guter Ausbeute herzustellen. Dabei soll von handelsüblichen Rohstoffen in technischer Qualität ohne zusätzliche mechanische Aufbereitungsmaßnahmen ausgegangen werden. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der ersten Stufe Natriumcarbonat vorgelegt und der Harnstoff insgesamt zudosiert wird und die Temperatur dabei so lange zwischen 100 und 120 °C gehalten wird, bis überwiegend ein Gemisch aus Natriumallophanat und Natriumcyanat entstanden ist, in der zweiten Stufe bei Temperaturen von 130 °C–140 °C das im Reaktionsgemisch enthaltene Wasser verdampft und in der dritten Stufe bei Temperaturen von 140 °C–180 °C das Natriumallophanat in Natriumcyanat umgewandelt wird, wobei gleichzeitig in allen Reaktionsstufen die entstehenden Reaktionsgase entfernt werden.

Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat durch Umsetzung von Natriumcarbonat und Harnstoff bei niedrigen Temperaturen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der chemischen Industrie anwendbar, wo Natriumcyanat in guter Ausbeute und hoher Reinheit hergestellt werden soll.

Natriumcyanat kann für chemische Synthesen, in der Metallurgie und als Herbizid angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von Alkalicyanaten aus Harnstoff und Alkalicarbonaten gibt es neben den Verfahren, die bei hohen Temperaturen, das heißt im Schmelzfluß arbeiten, auch schon eine Reihe von Verfahren, die im Nieder-temperaturbereich betrieben werden.

Erstmals wird ein solches Verfahren mit Reaktionstemperaturen um 140 °C im DRP 597.956 und in der US-PS 1.915.424 erwähnt. Diesem Verfahren mangelt es jedoch an geeigneten Maßnahmen zur möglichst vollständigen Umsetzung der Rohstoffe zu Alkalicyanat. Hinsichtlich einer Verbesserung des Umsatzes wird in der US-PS 2.801.154 vorgeschlagen, die Rohstoffe Carbonat und Harnstoff einer

Feinmahlung zu unterziehen und die anschließende Reaktion bei 170 °C durchzuführen. Eine andere Verfahrensvariante wird in der DE-PS 1.205.065 beschrieben. In einem flachen eisernen Rührkessel wird Natriumcarbonat vorgelegt, auf ca. 350 °C erwärmt und der Harnstoff im Verlaufe von 3 Stunden in zunächst größeren, dann kleineren Portionen zugefügt. Dabei sinkt die Temperatur auf ca. 190 °C. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß relativ hohe Temperaturen angewendet werden müssen, wodurch der energetische Wirkungsgrad ungünstig wird und die Bildung von Cyanid nicht auszuschließen ist.

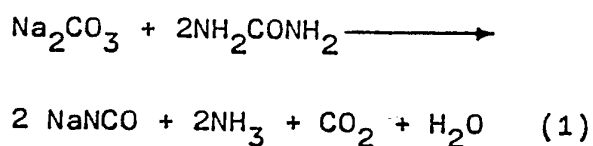
Eine weitere Erfindung geht von vorgelegtem reinem Natriumcyanat aus (US-PS 3.497.315). Die Rohstoffmischung aus Harnstoff und Natriumcarbonat wird dem auf 160 °C vorgeheizten Cyanatbett zugeführt, wobei die Temperatur auf dem angegebenen Niveau zu halten ist. Diese als Rückgutverfahren zu charakterisierende Variante weist eine ungünstige Raum-Zeit-Ausbeute auf, da für neue Ansätze ständig eine große Menge Produkt in den Reaktor zurückgeführt werden muß.

Gemäß US-PS 4.000.249 erfolgt eine portionsweise Zugabe von Harnstoff zu Natriumcarbonat, das in einem Knetaggregat auf 135 - 150 °C vorgeheizt wird. Zusätzlich wird, gegebenenfalls mehrmals, Wasser (10 - 30 % der Mischung) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und getrocknet.

Die Zugabe des Harnstoffs erfolgt bis zu einem Endmolverhältnis Natriumcarbonat : Harnstoff = 1 : 2,0 - 2,2. Durch die Wasserzugabe wird der energetische Wirkungsgrad des Verfahrens vermindert und die Reaktionszeit verlängert. Außerdem erfolgt unter diesen Bedingungen eine teilweise Hydrolyse und Zersetzung von Harnstoff und gebildetem Natriumcyanat.

Alle bekannten vorgenannten Verfahrenswege zur Herstellung von Natriumcyanat aus Natriumcarbonat und Harnstoff bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des

Natriumcyanats haben besondere Maßnahmen notwendig, um hohe Ausbeuten und Qualitäten an Natriumcyanat zu erreichen. Solche Maßnahmen - Feinmahlung der Rohstoffe, Zugabe des Harnstoffs in einem bestimmten Dosierungsregime, über einen längeren Zeitraum, Vorlage von reinem Natriumcyanat als Reaktionsbett, zwischenzeitliche Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch - bewirken eine Komplizierung der Verfahren und erreichen nur zum Teil die beabsichtigte Wirkung. Die Zugabe von Harnstoff über einen längeren Zeitraum bis zum gewünschten Molverhältnis oberhalb 130 °C vermindert zwar die Harnstoffverluste durch Sublimation, führt aber dennoch zu Verlusten an Harnstoff und Natriumcyanat durch Hydrolyse, weil entsprechend der Bildungsreaktion Gleichung (1) des Natriumcyanats ständig Wasser freigesetzt wird.



Ziel der Erfindung

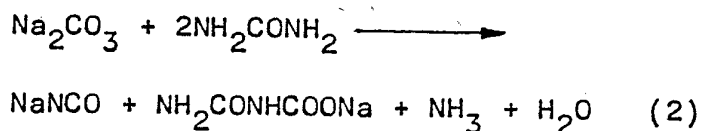
Ziel der Erfindung ist es, Natriumcyanat aus Harnstoff und Natriumcarbonat nach einem Verfahren herzustellen, das die beschriebenen Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist. Das neue Verfahren soll energetisch günstig auf niedrigem Temperaturniveau arbeiten, einfach durchführbar sein und ein von Cyanid und Korrosionsprodukten des Reaktors freies Produkt in hoher Qualität und guter Ausbeute liefern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, den Ablauf des Verfahrens so zu gestalten, daß während des Prozesses eine gute Kontaktierung der Rohstoffe untereinander und mit den Wärme-

austauschflächen erreicht wird, wobei von handelsüblichen Rohstoffen Natriumcarbonat und Harnstoff in technischer Qualität ohne zusätzliche mechanische Aufbereitungsmaßnahmen auszugehen ist und Harnstoffverluste durch Sublimation und Hydrolyse vermieden werden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man die Umsetzung der Rohstoffe in drei Stufen ablaufen läßt.

Die erste Stufe umfaßt das Erwärmen und Vermischen der Reaktionspartner Harnstoff und Natriumcarbonat und deren Reaktion miteinander in der Weise, daß bevorzugt Natriumallophanat neben Natriumcyanat gebildet wird. Das wird dadurch ermöglicht, daß man die Temperatur des Gemisches nicht über 120 °C steigen läßt. Es wird so eine Reaktionsmasse erhalten, die zu 40 - 70 Gew.-% aus Natriumallophanat und zu 20 - 35 Gew.-% aus Natriumcyanat besteht. Daneben verbleiben kleine Mengen nicht umgesetzter Rohstoffe und ein Teil des entsprechend Gleichung (2) gebildeten Reaktionswassers im Gemisch.



Dieses Wasser verleiht dem Reaktionsgemisch eine breiige Konsistenz, die einerseits eine gute Vermischung der Reaktionspartner miteinander und andererseits einen guten Kontakt der Mischung mit der beheizten Wand des Reaktionsgefäßes bewirkt, die als Wärmeaustauschfläche die für die Aufrechterhaltung der endothermen Reaktion (2) benötigte Wärme auf das Gemisch überträgt.

Eine Feinmahlung der Rohstoffe oder die Zugabe von zusätzlichem Wasser wird dadurch überflüssig.

Die zweite Stufe des Verfahrens besteht in der Erhöhung der Temperatur auf ca. 140 °C, wobei das Reaktionswasser aus dem Gemisch entfernt wird; die Reaktionsmischung geht dabei in einen pulvrig-körnigen Zustand über.

Die Zersetzung des gemäß Gleichung (2) gebildeten Natriumallophanats geschieht in der dritten Stufe des Verfahrens entsprechend Gleichung (3).



Dazu wird die Reaktionsmischung bis ca. 180 °C erhitzt. Die Zersetzung des Allophanats erfolgt trotz der nun trockenen Reaktionsmischung und damit schlechterer Wärmeübertragungsbedingungen problemlos, weil der Energiebedarf für Reaktion (3) gering ist und die Zersetzung bei den beschriebenen Reaktionstemperaturen mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft. Durch die dargelegten zweckentsprechenden Reaktionsbedingungen sind die drei aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte, die dem chemischen Reaktionsablauf angepaßt sind, im gleichen Reaktionsgefäß durchführbar. Als Reaktionsgefäß wird zweckmäßigerweise ein regelbar beheiztes Misch- oder Knetaggregat verwendet. Die einzelnen Phasen des Verfahrens, insbesondere die zweite Stufe, werden wirkungsvoll unterstützt durch Entfernung der Reaktionsgase, was durch Einblasen von Luft und/oder Absaugen geschehen kann.

Erfindungswesentlich ist auch, daß nur während der ersten Verfahrensstufe bei relativ niedriger Temperatur Wasser freigesetzt wird, so daß die Zeit, die für Hydrolysereaktionen in Betracht kommt, kurz gehalten werden kann. Die bevorzugte Bildung von Allophanat schränkt Harnstoffverluste durch Sublimation sehr stark ein. Dadurch entfällt die Nachdosierung von Harnstoff.

Die praktische Durchführung des Verfahrens geschieht in der Weise, daß man das Natriumcarbonat auf eine Temperatur von ca. 130 °C vorwärmt und die Gesamtmenge des Harnstoffs im Endmolverhältnis Natriumcarbonat : Harnstoff = 1 : 1,8 - 2,2 zusetzt. Dabei kühlt sich die

Mischung vorübergehend ab. Man heizt wieder auf 100 - 120 °C auf und läßt unter ständigem Mischen und Absaugen der Gase bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 30 - 120 Minuten, vorzugsweise 60 - 80 Minuten, reagieren. Danach wird die Temperatur auf 130 - 140 °C erhöht, wobei in 30 - 75 Minuten unter weiterem Mischen und Absaugen die Trocknung erfolgt. Die nunmehr pulvrig-körnige Reaktionsmischung wird zur Zersetzung des Natriumallophanats weitere 100 - 240 Minuten, vorzugsweise 120 - 150 Minuten, auf Temperaturen im Bereich von 140 - 180 °C, vorzugsweise auf ca. 170 °C erhitzt.

Ausführungsbeispiel

In einem Doppelarmknetter, der mit Heizmantel und Gasabsaugvorrichtung versehen ist, werden 424 Gew.-Teile Natriumcarbonat vorgelegt und auf 125 - 130 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur fügt man 480 Gew.-Teile Harnstoff innerhalb drei Minuten zu, bringt durch weiteres Heizen die durch den Harnstoffzusatz gesunkene Mischungstemperatur auf 115 - 120 °C und beläßt unter ständigem Mischen und Absaugen der Gase für 75 Minuten bei dieser Temperatur. Danach erfolgt die weitere Erwärmung auf ca. 140 °C, wobei sich in ca. 50 Minuten unter Trocknung ein pulvrig-körniges Gemisch bildet. Durch Erhöhung der Temperatur auf ca. 170 °C wird unter ständigem Mischen das Natriumallophanat zersetzt. Die Reaktionszeit für diesen Teil des Prozesses beträgt 150 Minuten.

Nach dem Entleeren des Kneters und Abkühlen erhält man 471 Gew.-Teile eines Produktes mit einem Gehalt von 95,6 % Natriumcyanat.

Natriumcyanid kann darin mit üblichen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat aus Harnstoff und Natriumcarbonat im Molverhältnis 1,8 - 2,2 : 1 im Temperaturbereich bis 180 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Harnstoff mit Natriumcarbonat in drei Reaktionsstufen erfolgt, wobei in der ersten Stufe Natriumcarbonat vorgelegt und der Harnstoff insgesamt zudosiert wird und die Temperatur dabei so lange zwischen 100 und 120 °C gehalten wird, bis überwiegend ein Gemisch aus Natriumallophanat und Natriumcyanat entstanden ist, in der zweiten Stufe bei Temperaturen von 130°- 140 °C das im Reaktionsgemisch enthaltene Wasser verdampft und in der dritten Stufe bei Temperaturen von 140 ° - 180 °C das Natriumallophanat in Natriumcyanat umgewandelt wird, wobei gleichzeitig in allen Reaktionsstufen die entstehenden Reaktionsgase entfernt werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Natriumcyanat nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die drei Reaktionsstufen unmittelbar nacheinander in einem regelbar beheizten Misch- oder Knetaggregat durchgeführt werden.