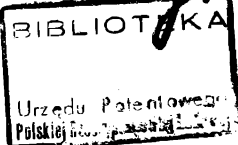


20 sierpnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3672.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie
(Genewa, Szwajcaria).

Kl. 46—5.

16e 1/00

Sposób przetwarzania cyjanamidów lub ich pochodnych w związki, zawierające azot lub azot i fosfor, dające się między innymi stosować jako nawóz zwykły albo nawóz mieszany, czyli zupełny.

Zgłoszono 19 marca 1921 r.

Udzielono 11 grudnia 1925 r.

Pierwszeństwo: 26 września 1919 r. dla zastrz. 1—8; 25 listopada 1919 r. dla zastrz. 9—13;
2 marca 1920 r. dla zastrz. 14—16 (Szwajcaria).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przeprowadzania cyjanamidów albo ich pochodnych w związki, zawierające azot lub azot i fosfor, dające się między innymi stosować w charakterze nawozu zwykłego, nawozu mieszanego czyli nawozu zupełnego.

Nowy ten sposób polega na przetwarzaniu cyjanamidów, np. cyjanamidu wapniowego, w związki łatwo przyswajalne, wolne od stron ujemnych wapna azotowego i innych podobnych nawozów sztucznych.

Przemianę tę można, jak to opisano powyżej, skutecznie najrozmaitszymi sposobami. Prowadzi ona do wytwarzania mocznika, jego soli i pochodnych, o zdolności u-

żyźniającej, udowodnionej w drodze doświadczeń praktycznych albo wreszcie nawozów mieszanych lub zupełnych.

Dzięki nowej metodzie, przy obniżeniu kosztów wyrobu do minimum, otrzymuje się prawie ilościową wydajność, gdyż użyte tu katalizatory nie tylko że przetwarzają cyjanamidy, lecz służą prócz tego do innej jeszcze reakcji.

Wybór katalizatora zależy od zamierzonego celu, umożliwiając wprowadzenie do produktu reakcji odpowiednich elementów i grup. Można przeto wytworzyć tym sposobem cały szereg produktów chemicznych, przechodząc od związków azotowych do nawozów mieszanych, zawierających a-

zot czynny i rozpuszczalne związki kwasu fosforowego, lub do nawozów zupełnych, zawierających, oprócz amonjaku, mocznika i innych przyswajalnych związków azotu, superfosfaty, związki potasowe i inne.

Przed przekształceniem metalowych związków cyjanamidu najpraktyczniej jest uwolnić właściwy cyjanamid $CN-NH_2$, co można skutecznie zapomocą kwasów, np. kwasu węglowego. W tym wypadku kwas węglowy straca wapń w postaci, nadającej się do wyrobu cementu lub zobojętniania kwaśnych roztworów, powstających przy wytwarzaniu mocznika. Można wreszcie zużytkować ciecz, aż do mniej lub więcej zupełnego jej nasycenia, do wyciągania wolnego cyjanamidu, dla obniżenia znacznych kosztów wyparowywania. W tym samym celu można dodać do roztworu solnego mocznika związków wapniowych lub innych soli, które, wytwarzając gips lub podobne sole i ciała krystaliczne, wiązą pewną ilość wody.

Otrzymany w ten sposób stężony roztwór cyjanamidu może służyć, a zwłaszcza w obecności amonjaku, do wytwarzania krystalicznego dwucyjanamidu, który w drodze obróbki stężonym kwasem siarkowym, fosforowym lub azotowym można przeprowadzić w odpowiednią sól amonową. Przesączona ciecz może służyć do nowej ekstrakcji. Nadmiar kwasu można w razie potrzeby zobojętnić ciałami, w rodzaju nierozpuszczalnych fosfatów, związków amonowych lub potasowych i t. d.

Rozczyn wolnego cyjanamidu można przeprowadzić w przyswajalne, zawierające azot środki nawozowe przez dodatek kwasu siarkowego, fosforowego lub azotowego, w obliczonej ilości i zobojętnienie zapomocą odpowiedniej ilości wapno-azotu o znanej zawartości wapna. Uzyskuje się w ten sposób nawóz, zawierający azot lub azot i fosfor, dogodny do posługiwania się

nim i wolny od braków cyjanamidu wapniowego.

Jako katalizatory do wskazanych powyżej reakcyj można, zależnie od zamierzonego celu, użyć następujących związków:

a) Kwasy mineralne, tworzące z metalicznymi zanieczyszczeniami cyjanamidu sole nierozpuszczalne, np. kwas fosforowy, węglowy, siarkawy.

b) Kwaśne sole, np. dwusiarczan potasowy i sodowy, dwufosforan potasowy, sodowy, amonjakowy, dwusiarczyn potasowy, sodowy i amonowy.

Tę formę wykonania sposobu można zastosować do wytworzenia mieszaniny nawozowej w sposób następujący:

Do wody lub wodnego roztworu cyjanamidu, które się nasycą np. kwasem węglowym, dodaje się w małych ilościach cyjanamidu wapniowego, celem strącenia wapna w postaci nierozpuszczalnej soli, starając się utrzymać roztwór o odczynie obojętnym lub kwaśnym. Po przesączeniu ciecz, zawierającą wolny cyjanamid, stosuje się do dalszej ekstrakcji podług tejże metody. Tym sposobem można otrzymać stężony roztwór cyjanamidu. Do roztworu tego dodaje się kwasu lub kwaśnej soli, jak np. dwusiarczanu sodowego lub potasowego, dla przetworzenia cyjanamidu w wolny mocznik z mniejszą lub większą ilością kwasu lub kwaśnej soli, pozostającą w roztworze, z którego można ją odzyskać znanymi metodami w postaci czystego mocznika.

W celu otrzymania nawozu mieszanego lub zupełnego stęży się dany roztwór w próżni, dodaje nierozpuszczalnej soli fosforanu, np. fosforytu, który dzięki nadmiarowi dwusiarczanu albo kwasu wolnego lub związanego z mocznikiem przekształca się w fosforan rozpuszczalny. Jednocześnie powstaje siarczan wapniowy, który przy stężeniu cieczy przetwarza się z dwiema cząsteczkami wody ($2H_2O$) podtrzymując w ten sposób proces parowania. Dzięki

powstawaniu gipsu masa twardnieje i wytwarza się zwarta bryła, zawierająca oprócz gipsu mocznik, fosforan i ewentualnie sole potasowe, sodowe lub amonowe, stosownie do tego, jakimi posługiwano się solami. Wszystkie te ciała posiadają pewną wartość użyźniającą. Otrzymana w sposób powyżej opisany mieszanina stanowi doskonały nawóz mieszany lub zupełny.

Do kwaśnego roztworu mocznika zamiast nierozpuszczalnego fosforanu można również dodać innej soli pożytecznej w nawozie lub obniżającej koszty parowania, dzięki wytwarzaniu zawierających wodę soli krystalicznych. Można domieszać np. sylwinu.

Zamiast stosowania roztworu (wolnego cyjanamidu) otrzymywanego działaniem kwasu na wapno azotowe w stanie rozcieńczonym i następnego stężenia tego roztworu przez odparowywanie, można go możliwie silnie wzbogacić w cyjanamid, np. przez kilkakrotne użycie go w sposób opisany powyżej do ekstrakcji cyjanamidu, to znaczy z jednoczesnym rozłożeniem wapno-azotu lub innych związków cyjanamidowych zapomocą kwasu węglowego i innych stosownych kwasów.

Skoro roztwór uzyska należyty stopień stężenia, można go pozostawić w spokoju, dodając doń ewentualnie jeszcze nieco amonjaku. Wówczas wytwarzają się kryształy dwucyjanodwuamidu, które się filtruje i traktuje stężonym kwasem siarkowym, fosforowym, azotowym lub t. p. związkiem, albo mieszaniną kwasu i soli kwaśnych, w ilości co najmniej odpowiadającej ilości powstającego amonjaku. Następuje nagłe rozgrzanie i wydzielenie kwasu węglowego (CO_2), który ujęty i sprężony może służyć do pomienionego przetwarzania wapna azotowego na wolny cyjanamid.

Tę samą przemianę można przeprowadzić i w odniesieniu do przetworów pośrednich i pochodnych (dwucyjanodwuamidu i t. p.)

pozostających w tychże warunkach, używając jako produktów wyjściowych cyjanamidu i dwucyjanodwuamidu.

Przefiltrowany i uwolniony od kryształów dwucyjanodwuamidu roztwór może znowu służyć do ekstrakcji wolnego cyjanamidu.

Pod wpływem kwasu siarkowego, fosforowego lub t. p. związków albo pod wpływem kwaśnych soli dwucyjanamid przechodzi w siarczan, fosforan, dwufosforan lub inną sól amonową $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4) \text{NO}_3$ i t. d. Nadmiar kwasu może służyć do wyrobu superfosfatów lub innych, stosowanych jako nawóz związków po odpowiednim zobojętnieniu ich solami w rodzaju węglanu potasowego albo dwu- lub trójfosforanu wapniowego.

Dwucyjanodwuamid, zawierający 66,6% azotu można sprowadzać w stanie gotowym na miejsce zużytkowania i tam przetwarzać w sól amonową, co da znaczną oszczędność w kosztach przewozu.

Jest rzeczą godną uwagi, że to przeprowadzenie w sól nie wymaga prawie wcale materiału opałowego; wprost przeciwnie, część wydzielonego ciepła można zużytkować na inne cele, chemiczne lub fizyczne. Zamiana odbywa się w zupełności, a wytwarzane nawozy są bardzo poszukiwane i cenne.

Wobec tego, że wyrób mocznika i dwucyjanodwuamidu mają wspólny punkt wyjścia, można produkty te wytwarzać naprzemiennie.

Inny sposób wyrobu polega na reakcji roztworu cyjanamidu fosforowego na wapno-azot. Zmieniając z jednej strony ilość kwasu fosforowego, z drugiej zaś — ilość wapno-azotu, który z nim ma reagować, otrzymuje się, stosownie do potrzeby nawozy mieszane, w których zawartość azotu lub rozpuszczalnego fosforu jest funkcją

zużytkowanego wapno-azotu i kwasu fosforowego.

Poniżej przytacza się dla przykładu opis tej odmiany sposobu.

Do wodnego roztworu 44 kg cyjanamidu zawierającego również 98 kg kwasu fosforowego dodaje się, nieustannie mieszając, małymi dawkami 80 kg wapno-azotu handlowego. Otrzymana masa rozgrzewa się powoli i, po dodaniu wszystkiego wapno-azotu, zaczynają powstawać mniej lub więcej twarde wilgotne ziarna, które w wysuszeniu można natychmiast napełniać worki. Masa ta przedstawia nawóz mieszany fosforo-azotowy o zawartości 20% azotu i 40% kwasu fosforowego w postaci łatwo przyswajalnej i rozpuszcza się w wodzie i cytrynianie amonowym jako jedno i dwufosforan wapniowy.

Wskazane powyżej ilości cyjanamidu, wapna azotowego i kwasu fosforowego stanowią oczywiście ilości dowolne, byle tylko ilość dodanego wapna azotowego nie starczyła do przetworzenia użytego kwasu fosforowego na nierozpuszczalny trójfosforan bezużyteczny przy wyrobie nawozów.

W przykładzie powyższym można zastąpić czysty kwas fosforowy kwasem, zawierającym jeszcze kwas siarkowy, jak to ma miejsce przy wyrobie go zapomocą handlowego trójfosforanu wapniowego traktowanego nadmiarem kwasu siarkowego. Otrzymany nawóz azotofosforowy zawiera natenczas również i siarczan wapniowy, który jednak nie przynosi żadnej szkody przy stosowaniu takowego w rolnictwie.

Wreszcie można otrzymać nawóz, łatwo dla roślin przyswajalny, o zawartości azotu, zależnej od ilości użytego cyjanamidu, działaniem wapno-azotu handlowego na roztwór wolnego cyjanamidu ($CN - NH_2$) w kwasie siarkowym.

Można w wypadku tym postąpić, jak następuje: Do wodnego roztworu 44 kg wolnego cyjanamidu, zawierającego 100 do

125 kg stężonego kwasu siarkowego, dodaje się, ustawicznie mieszając, w małych dawkach 100 kg handlowego wapna azotowego, zawierającego 20% azotu. Masa nagrzewa się powoli i tężeje w postaci ciasta. Po wysuszeniu i zmieleniu można ją natychmiast sypać w worki. Otrzymany nawóz zawiera około 20% przyswajalnego azotu, nie przyciąga wilgoci, nie nastęrcza trudności w użyciu, i można go bez szkody pozostawiać przez czas dłuższy na powietrzu.

Samo się przez się rozumie, że i w tym wypadku ilość użytego wolnego cyjanamidu, kwasu i t. d. jest dowolna i wpływa na ostateczną zawartość przyswajalnego azotu w nawozie.

Ciała otrzymane wyszczególnionemi powyżej sposobami stanowią nowy przetwór przemysłowy, zawierający bądźto sam azot, bądź jednocześnie azot, kwas fosforowy i inne stosowane w rolnictwie związki. Jest to nawóz, w którym zawartość zarówno azotu, jak i innych składników użyźniających można regulować ilością użytych materiałów surowych. Nawóz ten nie posiada wad wapna azotowego, pochodzących z jego własności żrących. Składa się on z czynników nie żrących i łatwo przyswajalnych przez rośliny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu z cyjanamidów lub ich pochodnych przetworów azotowych lub azotowych i fosforowych o zmiennej zawartości azotu i rozpuszczalnych fosforanów, które służyć mogą między innemi za nawóz zwykły, albo nawóz mieszany, czyli zupełny, pod wpływem katalizatorów, znamienny tem, że cyjanamid przetwarza się w łatwo przyswajalne przetwory, nie posiadające stron ujemnych wapna azotowego (przyczem otrzymuje się bądźto mocznik i jego sole, bądź produkty pośrednie i pochodne, których zdolność użyźniająca

udowadniają doświadczenia praktyczne) oraz tem, że katalizatory po ukończeniu przetwarzania mogą służyć do ponownej reakcji celem obniżenia kosztów dwu następujących po sobie czynności, przyczem stosownie do użytego katalizatora i do zamierzonego celu otrzymuje się cały szereg rozmaitych przetworów, zawierających ewentualnie związki, w rodzaju soli potasowych i amonowych.

2. Sposób według zastrz. 1 przetwarzania cyjanamidu wapniowego na mocznik, znamienny tem, że do kwaśnego środowiska, wprowadza się małe dawki, ustawicznie mieszając starannie rozdrobniony cyjanamid.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że kwaśne środowisko stanowią kwasy, dające z zanieczyszczeniami metalowemi cyjanamidu sole nierozpuszczalne, np. kwas węglowy, siarkowy, fosforowy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że cyjanamid wapniowy, innych metali lub cyjanamid wolny przeprowadza się zapomocą kwasu w sól mocznika lub łatwo przyswajalną sól pochodną, przyczem użyty kwas służy również do przeobrażenia nierozpuszczalnych fosforanów na rozpuszczalne, tak iż bez uprzedniego izolowania pojedynczych składników otrzymuje się mieszaninę, zawierającą między innymi łatwo przyswajalny azot tudzież rozpuszczalne fosforany wapniowe.

5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamienny tem, że na wapno azotowe działa się kwasem węglowym, odsacza, dodaje do przesączu nadmiar kwasu siarkowego lub fosforowego, przyczem wolny cyjanamid przeobraża się w mocznik, do którego roztworu z kwasem siarkowym lub fosforowym dodaje się obliczoną ilość nierozpuszczalnego fosforanu naturalnego, mączki kostnej, trójfosforanu lub t. p. produktu, celem związania wolnego kwasu i jedno-

czesnego przeprowadzenia nierozpuszczalnego fosforanu w rozpuszczalny, przyczem produkt ostateczny zawiera siarczan lub fosforan mocznika, wapno i rozpuszczalne fosforany.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że wapno azotowe obrabia się kwasem fosforowym i do mieszaniny dodaje, bez uprzedniego filtrowania, nierozpuszczalny fosforan.

7. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że do ostatniego produktu dodaje się w celu powiększenia zawartości azotu roztwór, pozostający po krystalizacji, zapomocą której otrzymuje się czysty mocznik.

8. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że w celu otrzymania, jako produktu pobocznego, czystego mocznika stosuje się małą ilość kwasu, pozostały zaś ług macierzysty służy do wyrobu właściwego nawozu.

9. Sposób według zastrz. 1, 4, 5 i 6, znamienny tem, że kwasy zastępuje się solami kwaśnemi, np. dwusiarczanem lub dwusiarczynem sodowym, potasowym, amonowym, albo kwaśnemi fosforanami.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że stężenie ostateczne roztworu osiąga się zapomocą dodatku lub wytwarzania soli, które w formie krystalicznej zawierają wodę, np. zapomocą wytwarzania się gipsu z siarczanu wapniowego.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tem, że produkty poboczne, składające się z mieszaniny węglanu wapniowego i węgla, powstające w drodze rozkładu wapna azotowego kwasami (węglowym, siarkowym i t. d.) służą do wyrobu cementu.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że roztwór cyjanamidu wzbogaca się zapomocą kolejnych ługowań, poczem ze stężonego płynu wydzielają się, najkorzystniej w obecności amonjaku, kryształy dwucyjanodwuamidu, które po oddzieleniu

od rozpuszczalnika przeprowadzają się, zapomocą stężonych kwasów lub mieszanin kwasów z solami kwaśnymi w związki amonjaku stosowane między innemi jako cenny nawóz.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tem, że nadmiar kwasów lub soli kwaśnych zubożętnia się związkami sodu, potasu, amonu lub wapnia (fosforyt, dwufosforan wapniowy).

14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na wapno azotowe handlowe działa się roztworem cyjanamidu w kwasie siarkowym lub fosforowym w celu otrzymania nawozu ze zmienną zawartością

azotu i fosforanów rozpuszczalnych w cytrynianach i wodzie.

15. Sposób według zastrz. 14, znamienny tem, że do roztworu cyjanamidu w kwasie siarkowym lub fosforowym, dodaje się ustawicznie mieszając częściowo, w małych ilościach wapno azotowe i otrzymany produkt suszy.

16. Sposób według zastrz. 14 i 15, znamienny tem, że mieszaninę kwasu fosforowego i kwasu siarkowego otrzymuje się działaniem nadmiaru kwasu siarkowego na fosforyt lub inne fosforany.

Société d'Études Chimiques
pour l'Industrie.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.