

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65943

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.XI.1968 (P 129 997)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 12o,17/03

MKP C07c 133/02

UKD

Twórca wynalazku: Adam Korczyński

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice
(Polska)

Sposób otrzymywania chlorowodoru semikarbazydu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorowodoru semikarbazydu na drodze elektrowydzielniczej nitromocznika.

Sole semikarbazydu otrzymuje się przez działanie hydrazyny na mocznik lub cyjaniany, lub korzystniej na drodze elektrowydzielniczej nitromocznika w środowiskach wodnych roztworów kwasów mineralnych. Sposób ten jest znany na przykład z J. Chem.-Soc. 122/i/723/1922. Według powyższego opisu hydrolizę prowadzi się w sposób okresowy w dwukomorowym zewnątrz chłodzonym mieszaniną oziębiającą elektrolizę diafragmowym w temperaturach poniżej 5°C, przy gęstości prądu 1 A/dm², przy stosowaniu 10% kwasu solnego jako elektrolitu podstawowego do którego dodaje się nitromocznik w ilości jedna część nitromocznika na dziesięć części roztworu. Jako anodę stosuje się spirale z rury ołowianej, zaś katoda wykonana jest z ołowiu w postaci cylindrycznego naczynia. Jako anolit stosuje się 25% kwas siarkowy. W wyniku elektrolizy otrzymuje się roztwór chlorowodoru semikarbazydu o stężeniu poniżej 100 g/l.

Produkt wyodrębnia się z roztworu przez zagęszczenie roztworu poelektrolitycznego pod próżnią.

Stwierdzono doświadczalnie, że znany sposób elektrochemicznego otrzymywania chlorowodoru semikarbazydu ma wiele wad, wskutek czego jego produkcja jest bardzo pracochłonna i mało efektywna. Wydajność prądowa nie przekracza 60%, a materiałowa nie sięga nawet 35%, a ponadto podane roz-

2

wiązanie konstrukcyjne aparatury nie nadaje się do zastosowania w skali przemysłowej.

Z analizy teoretycznej procesu wynika, że przy-
czyną dotychczasowej niskiej efektywności tech-
niczno-ekonomicznej procesu, obok niezbyt wni-
kliwie dobranych parametrów elektrolizy warunku-
jących efektywności procesów elektrodowych, są
procesy wtórne np. dyfuzja produktu przez diafra-
gmę, będące funkcją czasu. W związku z tym,
w przeciwieństwie do dotychczas stosowanych, na-
leży stosować możliwie jak najwyższe gęstości prą-
dowe — szczególnie objętościowe oraz odpowiednio
do nich dostosowane wysokie stężenie substratu.
Poza tym, w celu poprawy efektywności procesu
wyodrębnienia produktu z roztworów, należy dążyć
do uzyskiwania w jak najkrótszym czasie jak naj-
większego stężenia chlorowodoru semikarbazydu
w katodzie, na drodze intensyfikacji warunków prą-
dowych. Zastosowanie tych zasad napotyka jednak
na trudności związane ze słabą rozpuszczalnością
nitromocznika w wodnych roztworach kwasów mi-
neralnych, która jest jeszcze dodatkowo ograniczona
przez prowadzenie procesu w zalecanej niskiej tem-
peraturze.

Stwierdzono, że trudność tę można pokonać jeżeli
zastosuje się rtęciową katodę od wewnątrz chłodzo-
ną, która pozwala na utrzymywanie podwyższonej
temperatury katodowej, bez ujemnego wpływu na
przebieg procesów elektrodowych.

W efekcie tego wzrasta rozpuszczalność nitromocz-

nika w roztworze, co pozwala na intensyfikację warunków prądowych elektrolizy. Stwierdzono również, że korzystne jest wprowadzanie do katolitu nitromocznika w postaci drobnokrystalicznej to znaczy takiej jaką otrzymuje się bezpośrednio w procesie syntezy.

Sposobem według wynalazku prowadzi się elektrolizę 10—20 procentowego a korzystnie 20% wodnego roztworu kwasu solnego, zawierającego nitromocznik w stężeniu większym niż jego stężenie w roztworze nasyconym przy katodowej gęstości prądowej w zakresie 10—60 A/dm² a korzystnie 40 A/dm² i objętościowej gęstości prądowej 50—100 A/dm³ katolitu, a korzystnie 50 A/dm² przy czym katolit utrzymuje się w ciągłym ruchu.

Elektrolizę prowadzi się w podwyższonej temperaturze w zakresie 5—60°C a korzystnie 40°C stosując katodę rtęciową od wewnątrz chłodzoną wodą wodociągową, w elektrolizerze diafragmowym z tunelową komorą katodową. Katolit po elektrolizie chłodzi się i po odsączeniu nieprzereagowanego nitromocznika wyodrębnia produkt z roztworu znanymi metodami np. drogą zagęszczania pod próżnią.

Stwierdzono, że w efekcie tak prowadzonego procesu wielokrotnie skraca się czas elektrolizy i uzyskuje wysokoskoncentrowane roztwory chlorowodoru semikarbazyny, co w końcowym wyniku daje wzrost wydajności prądowej do około 90% i materiałowej do 80%.

Roztwory stosowane w sposobie według wynalazku wykazują dużą agresywność chemiczną w stosunku do metali, w związku z czym części metalowe znajdujące się w wannie elektrolitycznej, a niespolaryzowane katodowo, stanowią źródło poważnych zanieczyszczeń chemicznych do elektrolitu. Oczyszczanie od nich roztworu pociąga za sobą poważne straty materiałowe i nakład pracy. Dlatego wszelkie stosowane dotychczas elementy metalowe w wannie elektrolitycznej i w jej najbliższym otoczeniu, które mogą stykać się z elektrolitem, a nie stanowiące elektrod, zastępuje się elementami z tworzyw sztucznych lub pokrywa je odpowiednimi warstwami ochronnymi.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład: Do zestawu składającego się z kaskadowo ustawionych pięciu elektrolizerów diafragmowych, wykonanych z winiduru według opisu patentowego nr 42843, o katodowej powierzchni czynnej równej 0,5 dm² i szeregowo połączonych komorach katodowych o czynnej pojemności 4,5 dm³, wprowadza się 20% kwas solny, który znajduje się w obiegu. Obieg składa się z komór katodowych elektrolizerów, dosylnika nitromocznika i pompy cyrkulacyjnej, która przetłacza katolit wypływający z elektrolizera najniższej położonego do komory katodowej elektrolizera najwyższej ustawionego w kaskadzie, po uprzednim uzupełnieniu zawartości nitromocznika w ilości proporcjonalnej do stopnia jego przereagowania w elektrolizerach. W obrębie elektrolizerów przepływ odbywa się w sposób gra-

witacyjny, z górnej do dolnej części komory katodowej, kolejno z jednego do drugiego elektrolizera.

Po uruchomieniu pompy cyrkulacyjnej i doprowadzeniu wody do wymienników ciepła elektrolizerów oraz nastawieniu samoczynnego układu termoregulacyjnego obiegu katolitu na poziomie 40°C, włącza się prąd elektryczny o natężeniu 40 A i rozpoczyna dozowanie nitromocznika z częstotliwością około 60 g na godzinę tak, aby stale był w roztworze w niewielkim nadmiarze.

Po 20 godzinach elektrolizy i łącznym zużyciu około 1300 g nitromocznika, gdy roztwór po wprowadzeniu ostatniej porcji nitromocznika zaczyna stawać się klarowny, elektrolizę przerywa się. Katolit przepompowuje się do ochłodzonego naczynia i po ochłodzeniu do temperatury 15°C filtruje się. Przesącz przynosi się do aparatu destylacyjnego o pojemności kolby około 6 litrów i odparowuje pod próżnią w temperaturze poniżej 45°C. Z chwilą pojawienia się kryształów chlorowodoru semikarbazyny, odparowanie przerywa się, zawartość kolby ochładza się do około 0°C. Po odsączeniu kryształy przemywa się alkoholem, po czym suszy w temperaturze nie przekraczającej 70°C, a ługi macierzyste ponownie odparowuje się.

Czynności te powtarza się tak długo, aż pozostałość roztworu po odparowaniu zmaleje do około 250 ml. Z popłuczek alkoholowych regeneruje się alkohol metylowy na drodze destylacji, a następnie wykorzystuje do przemywania kryształów. Równocześnie odzyskuje się częściowo produkt zawarty w popłuczkach alkoholowych.

Ilość otrzymanego produktu wynosi około 640 g, co stanowi około 50% wydajności teoretycznej w stosunku do nitromocznika. Proces przebiega z 45% wydajnością prądową przy około 6 V spadku napięcia na poszczególnych elektrolizerach i jednostkowym zużyciu energii elektrycznej w wysokości 15 kWh/kg krystalicznego produktu o czystości powyżej 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorowodoru semikarbazyny na drodze elektrolitycznej redukcji nitromocznika w środowisku kwasu solnego stanowiącego elektrolit podstawowy, **znamienny tym**, że elektroredukcję nitromocznika prowadzi się w 10—20%, a korzystnie w 20% roztworze kwasu solnego, zawierającym nitromocznik w takiej ilości, aby jego roztwór był przesycony w stosunku do nitromocznika, na katodzie rtęciowej od wewnątrz chłodzonej, przy temperaturze katolitu wynoszącej 5—60°C, korzystnie 40°C, katodowej gęstości prądu w granicach 10—60 A/dm², korzystnie 40 A/dm², objętościowej gęstości prądu 50—100 A/dm³ korzystnie 50 A/dm³ elektrolitu, oraz utrzymuje się stały przepływ katolitu względem powierzchni elektrody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się do katolitu nitromocznik w postaci wilgotnej, drobnokrystalicznej pasty otrzymanej bezpośrednio w procesie jego syntezy.