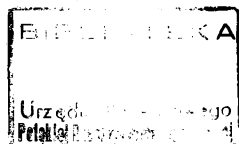


7 listopada 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Cofc 127106

Nr 2317.

Kl. 12 o 17.

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

Sposób otrzymywania mocznika z cyjanoamidu.

Zgłoszono 1 lutego 1923 r.

Udzielono 24 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 4 lutego 1922 r. (Szwajcaria).

Istnieje wiele metod przerabiania cyjanoamidu na mocznik. Zwykle działa się na ten związek katalizatorami kwasowymi, aby ułatwić przyłączenie cząsteczki wody; patentowano już również działanie kwasów na cyjanoamid pod ciśnieniem.

Wszystkie znane dotąd procesy przedstawiają jednak pewne niedogodności, a mianowicie:

1. Jeżeli działa się na cyjanoamid katalizatorami kwasowymi pod zwykłym ciśnieniem, należy użyć pewnej określonej ilości kwasu, na przykład kwasu siarkowego, aby otrzymać reakcję szybką i zapobiec tworzeniu się produktów polimeryzacji, które pojawiają się zawsze po dłuższym czasie.

Na podstawie wykonanych badań należy używać ilości kwasu odpowiadającej

około 20% teoretycznej ilości, potrzebnej do całkowitej przemiany mocznika na siarczany mocznika.

W każdym razie niemożliwe jest obniżenie tej ilości poniżej 15%, nie wywołując niebezpiecznego przedłużania się reakcji i nie zmniejszając przemiany na mocznik, którego ilość w tym samym czasie znacznie się obniża.

2) Gdy pracuje się pod ciśnieniem (na przykład według metody Immendorf'a i Kappen'a) w temperaturze od 110° do 120°, jak to wskazują patenty niemieckie 257642 i 257643, otrzymuje się mniej więcej ten sam rezultat. Stosując nawet znaczniejsze ilości kwasu pp. Immendorf i Kappen nie mogli, według wyjaśnień, zawartych w ich patentach, przeobrazić więcej niż 89% cyja-

noamidu na mocznik. Należy także zauważyć, że określili oni tę ilość niedokładnie, t. j. obliczyli siarczan amonu i wywnioskowali w sposób zupełnie dowolny, że resztę stanowi mocznik.

Próby kontrolujące wykazały, że, postępując według metody Immendorfa i Kappen'a, otrzymuje się wyniki o wiele gorsze od wskazanych przez nich i że produkt ostateczny wcale nie składa się wyłącznie z siarczanu amonu i mocznika, lecz zawiera polimery cyjanoamidu w ilościach zmiennych, większych lub mniejszych, zależnie od sposobu postępowania.

Znaleziono również, że można dojść do żądanego rezultatu, t. j. do całkowitej przemiany cyjanoamidu w mocznik technicznie czysty, znacznie obniżając ilości kwasów, służących za katalizator, jeżeli zachować pewne warunki ciśnienia i temperatury.

Wynalazek powyższy stosuje się właśnie do procesu otrzymywania mocznika z cyjanoamidu, według którego działa się w temperaturze niższej od 75°C i pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, na roztwór cyjanoamidu katalizatorem kwasowym w ilości mniejszej od 10% teoretycznej ilości kwasu, potrzebnego do przetworzenia całkowitej ilości mocznika na siarczan.

Katalizatorem kwasowym mogą być kwas siarkowy, fosforowy, azotowy i t. d. lub kwaśna sól, jak na przykład kwaśny siarczan sodu.

Można na przykład obniżyć ilość kwasu, służącego za katalizator, do 5% teoretycznej ilości potrzebnej, jeżeli pracować pod ciśnieniem, wynoszącym około $5\frac{1}{2}$ do 7 atmosfer, w temperaturze około 70°C .

Najlepszy i najszybszy rezultat otrzymano dotąd w próbach, do których wzięto około $7\frac{1}{2}\%$ kwasu, w temperaturze wymienionej powyżej, ściśle zachowanej.

Próby te, które pozwoliły na przemianę całkowitej ilości azotanu cyjanoamidowego, zawartego w roztworze cyjanoamidu, na mocznik, określony zapomocą ksantohydro-

lu, wykazały, że dla każdego stężenia cyjanoamidu i określonej ilości kwasu siarkowego istnieją warunki temperatury i trwania nagrzewania, które ustala się doświadczalnie dla każdego poszczególnego wypadku.

Skonstatowano również, że ze względów ekonomicznych korzystnie jest posługiwać się roztworami cyjanoamidu, jak najbardziej stężonemi.

Przykład. Do roztworu wolnego cyjanoamidu, otrzymanego działaniem dwutlenku węgla na 1 kg cyjanoamidu wapniowego w roztworze wodnym, dodaje się 50 g kwasu siarkowego jednowodzianu lub odpowiednią ilość kwasu siarkowego o innym stężeniu. Roztwór wprowadza się do autoklawu, wyłożonego ołowiem i zaopatrzonego w mieszałło. Wytwarza się w autoklawie ciśnienie około 5 atmosfer zapomocą gazu chemicznie nieczynnego, na przykład zapomocą balonu z azotem. Nagrzewa się i utrzymuje autoklaw przez 6 godzin w temperaturze od 65° — 70°C , poruszając przytem mieszałką. Po upływie tego czasu reakcja jest skończona, przyczem roztwór kwaśny zostaje zobojętniony węglanem wapnia. Filtruje się i wyparowuje przefiltrowany roztwór mocznika.

Wydajność ilościowa zależy od całkowitej ilości azotu, znajdującego się w roztworze użytego cyjanoamidu.

Proces powyżej opisany posiada, w porównaniu z procesami już znanymi, zalety następujące:

Prostota postępowania i dowolna ilość potrzebnego kwasu daje możność wytwarzania z cyjanoamidu wapniowego, mocznika, jako głównego produktu pod postacią dającą się zużytkować bez zmian w rolnictwie.

Małe ilości kwasu siarkowego, jakie pozostają w moczniku, można zamienić na siarczan wapnia zapomocą węglanu wapnia i dodać do mocznika technicznego, lub mogą służyć one do zamiany małej ilości fo-

sforanu trójwapniowego na fosforan dwu- lub jednowapniowy.

W obu wypadkach można oddzielić przez odfiltrowanie siarczan lub fosforan nierozpuszczalny od mocznika w roztworze i oddzielnie zużytkować otrzymane związki.

Należy zaznaczyć, że kosztu kwasu można wskutek tego nie brać pod rachubę i że proces ten otwiera szerokie pole do fabrykacji tak poszukiwanych nawozów z cyjanoamidu wapniowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania mocznika z cyjanoamidu, znamienny tem, że działa się, w temperaturze niższej od 75°C i pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, na roztwór cyjanoamidu katalizatorem kwasowym w ilości mniejszej od 10% teoretycznej ilości kwasu, potrzebnego do przemiany całkowitej ilości mocznika na siarczan.

2. Sposób otrzymywania mocznika z

cyjanoamidu według zastrz. 1, znamienny tem, że pracuje się pod ciśnieniem niższym od 10 atmosfer.

3. Sposób otrzymywania mocznika według zastrz. 1, znamienny tem, że pracuje się stężonym roztworem cyjanoamidu wolnego.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że katalizatorem kwasowym jest kwas siarkowy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizatorem kwasowym jest kwas fosforowy.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizatorem kwasowym jest kwas azotowy.

7. Sposób otrzymywania mocznika z cyjanoamidu według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizatorem kwasowym jest kwaśna sól.

Société d'Études
Chimiques pour l'Industrie.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.