

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81096

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.10.1970 (P. 143 825)

Pierwszeństwo: 09.10.1969 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 10. 02. 1976

MKP C07c 127/24

Int. Cl.² C07C
127/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company, Midland (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania biuretu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biuretu z mocznika.

Znane są różne metody otrzymywania biuretu z mocznika, między innymi i metodą pirolizy mocznika. Szereg z tych metod opisano w „Biuret i związki pochodne” opublikowanym w Chemical Reviews, 56,95—197 (1956). Na podstawie szeregu z nich, opisanych w wyżej wymienionym artykule przeglądowym wykazano, że mimo wielu istniejących trudności produkcja biuretu na wielką skalę rozwijana jest w oparciu o pirolizę mocznika. Opisane tu metody polegają na ogrzewaniu mocznika w temperaturze 130—205°C przy ciśnieniu 200 mm Hg przez kilka godzin i pozwalają na otrzymanie biuretu z wydajnością do 50%. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2370065 ujawniono sposób wytwarzania biuretu przez ogrzewanie mocznika powyżej jego temperatury topnienia ale poniżej temperatury rozkładu biuretu, w którym strumień gazu węglowodorowego takiego jak na przykład toluen jest przepuszczalny przez strefę reakcyjną celem usunięcia amoniaku wytworzonego jako produkt uboczny. Stosuje się tu temperaturę 140—185°C przy czym konwersja mocznika wynosi 31,2—37,9% a wydajność 56,1—91,5%.

W opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec nr 1068693 ujawniono sposób wytwarzania biuretu przez ogrzewanie mocznika w temperaturze 110—132°C przez co najmniej 70 godzin w obec-

2

ności obojętnego ciekłego niedium takiego jak tetrachloroetylen lub olej mineralny.

Sposób według wynalazku podaje ulepszoną metodę otrzymywania biuretu z mocznika w odpowiednio krótkim czasie i z dobrą wydajnością, przy niewielkiej ilości powstających ubocznych produktów autokondensacji mocznika, szczególnie kwasu cyjanurowego.

Sposób według wynalazku polega na ogrzewaniu mieszaniny mocznika w ciekłym nośniku o ogólnym wzorze $R-O-(R-O)_n-R'$, w którym R oznacza rodnik etylenowy lub propylenowy, R' i R'' oznaczają rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—6, w temperaturze 110 do 210°C. Odpowiedni stosunek wagowy mocznika do ciekłego nośnika waha się w granicach 90:10 — 10:90. Ogrzewanie mieszaniny prowadzi się tak długo, aż nastąpi prawie całkowita konwersja mocznika w biuret przy powtarzających równocześnie w wyniku reakcji autokondensacji mocznika minimalnych ilościach produktów ubocznych.

Korzystne jest, w sposobie według wynalazku, gdy mieszaninę mocznika i dwueteru glikolowego jako ciekłego nośnika ogrzewa się w temperaturze 150—210°C, zwłaszcza 150°C—180°C, przez okres 10 minut — 2 godzin, zwłaszcza 30 minut — 1 godziny. Czas trwania reakcji jest zwykle odwrotnie proporcjonalny do temperatury. W wysokich temperaturach szybkość konwersji mocznika do biuretu

wzrasta, ale towarzyszy temu przyspieszona szybkość tworzenia się innych produktów reakcji autokondensacji mocznika np. triured, ammelid, kwas cyjanurowy. Po okresie początkowym temperaturę masy reakcyjnej obniża się do wartości 150–115°C, zwiastcza 140–120°C i utrzymuje się w tej temperaturze tak długo aż zawartość mocznika w produkcie spadnie do poprzednio podanej wartości: maksymalna zawartość procentowa mocznika w masie poreakcyjnej wynosi zwykle 10% wagowych. Ogrzewanie w tej niższej temperaturze trwa zwykle 2–6 godzin, przeważnie od 3 do 4 godzin.

Zupełnie nieoczekiwanie stwierdzono, że stosując jako ciekły nośnik odpowiedni eter glikolowy jako nośnik można uzyskać dobrą konwersję mocznika do biuretu w powyższym czasie, znacznie krótszym niż potrzebny przy bezpośredniej pirolizie mocznika bez stosowania ciekłego nośnika. Można także wyeliminować całkowicie powstanie produktów ubocznych reakcji autokondensacji, albo przynajmniej obniżyć ich ilość do dopuszczalnych wartości.

Alternatywnie, temperaturę masy reakcyjnej po początkowym okresie wysokotemperaturowego ogrzewania można stopniowo obniżać przez okres 3–6 godzin, aż temperatura końcowa wyniesie 130–140°C. W tej temperaturze masę reakcyjną utrzymuje się aż do osiągnięcia pożądanego stężenia biuretu.

Dzięki takiej szybkości obniżania temperatury uzyskuje się optymalną konwersję mocznika do biuretu z minimalnymi tylko ilościami innych produktów autokondensacji np. ammelidu, triuredu i kwasu cyjanurowego. Po tym czasie masę reakcyjną bogatą w biuret można oddzielić od ciekłego nośnika (eteru glikolowego) powszechnie stosowanymi metodami rozdzielania cieczy i ciał stałych i odzyskany eter zawrócić do procesu do powtórzonego jej użycia. Korzystne jest, mieszaninę reakcyjną w czasie reakcji przemywać lub przedmuchiwać obojętnym gazem np. azotem, argonem, obojętnymi niskowrzącymi węglowodorami, takimi jak np. nasyconymi związkami alifatycznymi o 1–6 atomów węgla (np. metan, etan, prostołańcuchowe i rozgałęzione propany, butany, pentany, heksany).

Ma to na celu ułatwienie usuwania wydzielającego się, jako produktu ubocznego, amoniaku, który można łatwo wydzielać i odzyskać z oczyszczającego gazu.

Dla otrzymania optymalnej wydajności procesu, zużycia ciepła, czasu kontaktu reagentów, stopnia odzyskania produktu itp., odpowiednie proporcje mocznika do ciekłego nośnika (eteru) wahają się zwykle, licząc w procentach wagowych, 90:10 — 10:90. Przeważnie w mieszaninie reakcyjnej znajduje się 20–50% wagowych eteru. Dla ilości poniżej 10% wagowych eteru glikolowego występują czasami trudności przy mieszaniu. Jeśli w mieszaninie reakcyjnej znajduje się duży nadmiar ciekłego nośnika eterowego tj. powyżej 80%, to wzrastające koszty związane z np. ogrzewaniem i przerobem nie są rekompensowane wzrostem wydajności produktu lub wydajnością całego procesu.

Mocznik wygodnie jest wprowadzać do uprzednio ogrzanego eteru i utrzymywać w podanej po-

wyżej temperaturze. Alternatywnie, mocznik można mieszać najpierw z eterem a potem dopiero otrzymaną mieszaninę ogrzewać do poprzednio określonej temperatury reakcji.

Stwierdzono, że stosowanie eteru glikolowego jako ciekłego nośnika powoduje w danej temperaturze wzrost konwersji mocznika do biuretu przy zmniejszonym czasie reakcji. To z kolei zmniejsza ilość tworzących się innych produktów autokondensacji mocznika. Stwierdzono ponadto, że nośnik eterowy zapewnia szybkie wydzielanie z masy reakcyjnej powstającego, jako produktu ubocznego, amoniaku przy jednoczesnym wyeliminowaniu strat mocznika. Jeszcze inną zaletą użycia eteru glikolowego jako nośnika jest to, że działa on jako medium przenoszące ciepło, przez co ułatwiona jest dokładna kontrola temperatury reakcji: jest to szczególnie istotne dla obniżenia do minimum ilości powstającego kwasu cyjanurowego. Dalszą nieoczekiwaną zaletą jest fakt, że eter stanowi zabezpieczenie powierzchni reaktorów i materiałów z których zrobiona jest aparatura przed bezpośrednim kontaktem z produktami reakcji działającymi korodująco. Uzyskuje się także większą ruchliwość biuretu i mocznika w masie reakcyjnej w czasie procesu.

Stosowane w sposobie według wynalazku etery glikolowe muszą być cieczami w stosowanych temperaturach reakcji a lepiej jeśli ich temperatury krzepnięcia lub żelowania wynoszą poniżej 20°C. Etery te są obojętne w stosunku do mocznika i jego pirolitycznych produktów autokondensacji, jak również do wydzielanego w czasie reakcji amoniaku.

Odpowiednie polietery mogą mieć zastosowanie praktyczne charakteryzują się ponadto temperaturą nie niższą niż 110°C, korzystnie nie niższą niż 140°C. Najodpowiedniejsze są te związki, które mają temperaturę wrzenia na tyle wysoką aby można było prowadzić reakcję w temperaturze w granicach 200–210°C.

W poprzednio podanym wzorze ogólnym dla $n = 1$ zalecane są rodniki alkilowe R' i R'' o przynajmniej 2 atomach węgla każdy. Jeśli $n = 2$ lub więcej to zalecane jest aby rodniki alkilowe R' i R'' zawierały 1 lub 2 atomy węgla. Lepiej jest także jeśli R oznacza rodnik C_2H_5 —, chociaż można stosować również związek z rodnikiem R' oznaczającym rodnik C_3H_7 —. We wszystkich powyższych przypadkach najmniej polecane znaczenia R' i R'' jako rodniki butylowe.

Związki o podanym powyżej wzorze ogólnym znane są powszechnie jako dwuetry glikolowe lub dwuetry poliglikolowe a ich otrzymywanie jest szeroko znane i pisane w literaturze.

Stosowane w sposobie według wynalazku polietery mogą być mieszaninami dwóch lub więcej takich polietarów z takimi samymi lub różnymi podstawnikami R' i R'' .

Praktyczne zastosowanie mają następujące etery glikolowe: eter dwuetylowy glikolu etylenowego (temperatura krzepnięcia —74°C, temperatura wrzenia 121,4°C), eter dwubutyłowy glikolu etylenowego (temperatura krzepnięcia —69,1°C, temperatura wrzenia 203,3°C), eter dwumetyłowy glikolu etyle-

nowego (temperatura krzepnięcia $-69,0^{\circ}\text{C}$, temperatura wrzenia 162°C), eter dwuetylowy glikolu dwuetylenowego (temperatura krzepnięcia $-44,3^{\circ}\text{C}$, temperatura wrzenia $188,9^{\circ}\text{C}$), eter dwubutyłowy glikolu dwuetylenowego (temperatura krzepnięcia $-60,2^{\circ}\text{C}$, temperatura krzepnięcia $245,6^{\circ}\text{C}$), eter dwumetyłowy glikolu tetraetylenowego (temperatura krzepnięcia -27°C , temperatura wrzenia $275,8^{\circ}\text{C}$), eter dwuetylowy glikolu trójpropylenowego i eter dwuetylowy glikolu heksaetylenowego. Następujące przykłady ilustruje sposób według wynalazku.

Przykład. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszało, termometr i bełkotkę (doprowadzającą azot) umieszcza się 451 g eteru dwumetyłowego glikolu tetraetylowego i 722 g mocznika. Mieszaninę ogrzewa się za pomocą płaszcza grzejnego przy czym ogrzewanie prowadzi się z taką szybkością, aby temperaturę 180°C osiągnąć w czasie około 5 minut.

W tym czasie następuje stopienie oraz rozpuszczenie mocznika i rozpoczyna się doprowadzanie do roztworu za pomocą bełkotki płuczącego azot z szybkością 3 litrów/min. Temperaturę 180°C utrzymuje się przez 20 minut, po czym mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 152°C i utrzymuje w niej do 50 minut (wliczając w ten czas kilka minut potrzebnych do obniżenia temperatury od 180°C do 152°C).

Następnie temperaturę obniża się do 140°C przez 3,5 godz. (wliczając kilka minut potrzebnych na obniżenie temperatury od 150°C do 140°C). Przez układ przez cały czas przepuszcza się azot. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do 184 g wody o temperaturze pokojowej; następuje wytrącenie biuretu. Otrzymaną zawiesinę odwirowuje się, oddzielony produkt stały przemywa 75 ml wody i poddaje analizie. Uzyskuje się produkt o następującym składzie:

biuret	88,3%
mocznik	1,8%
rozpuszczalnik	2,1%
węglan amonu	1,7%
triured i produkty dające się miareczkować	6,0%

Odwirowany eter glikolowy ogrzewa się w celu odparowania i usunięcia wody. W ten sposób przerobiony eter może być powtórnie użyty w proce-

sie otrzymywania dodatkowej ilości biuretu i małych ilości produktów ubocznych przez dodanie świeżej porcji mocznika i ogrzewanie otrzymanej mieszaniny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biuretu przez pirolityczny rozkład mocznika w środowisku obojętnego organicznego rozpuszczalnika **znamienny tym**, że mieszaninę mocznika i ciekłego nośnika stanowiącego eter o ogólnym wzorze $\text{R}'-\text{O}-(\text{R}-\text{O})_n\text{R}''$ w którym R oznacza rodnik etylenowy lub propylenowy R' i R'' oznaczają rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla a n oznacza liczbę 1-6, w stosunku wagowym mocznika do ciekłego nośnika 90:10 — 10:90, ogrzewa się w temperaturze 110°C — 210°C w czasie potrzebnym dla całkowitej konwersji mocznika po czym otrzymaną mieszaninę poreakcyjną wprowadza się do wody w celu wytrącenia produktu zawierającego biuret i wydzielenie stałego biuretu z pozostałej cieczy.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 150°C — 210°C w czasie 10 minut — 2 godzin po czym chłodzi do temperatury pomiędzy 115°C — 150°C i utrzymuje układ w tej temperaturze tak długo, aż maksymalna zawartość nieprzereagowanego mocznika w produkcie poreakcyjnym wyniesie 10% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się początkowo w temperaturze 150 — 180°C a następnie w niższej temperaturze 120 — 140°C przez okres 2-6 godzin.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekły nośnik stanowiący eter glikolowy stosuje się eter dwuetylowy glikolu etylenowego, eter dwubutyłowy glikolu etylenowego, eter dwumetyłowy glikolu dwuetylenowego, eter dwumetyłowy glikolu dwuetylenowego, eter dwubutyłowy glikolu dwuetylenowego, eter dwumetyłowy glikolu trójetylenowego lub eter dwumetyłowy glikolu tetraetylenowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę mocznika i ciekłego nośnika w której ciekły nośnik stanowi 20-50% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną przedmuchuje się w czasie reakcji doprowadzanym przez bełkotkę gazem obojętnym.