

15 czerwca 1932 r.

C 01 c 3/18

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 16011.

Kl. 12 k 9.

12 k 3/18

Nikodem Caro  
(Berlin, Niemcy)  
i Albert R. Frank  
(Berlin, Niemcy).

### Sposób otrzymywania azotniaku (cyjanamidu wapnia).

Zgłoszono 7 lutego 1930 r.

Udzielono 18 marca 1932 r.

Pierwszeństwo: 8 lutego 1929 r. (Niemcy).

Znany jest cały szereg sposobów przeróbki węglanu wapnia przy pomocy amonjaku i tlenku węgla w 600 — 800° na cyjanamid wapnia. Wiadomo również (porównaj Drechsek, Journ. f. prakt. Chemie 1877, str. 188), że karbaminjan wapnia przy prażeniu daje pozostałość, zawierającą cyjanamid wapnia.

Jednakże doświadczalne badanie tego ostatniego działania wykazało, że bez względu na zmiany warunków rozkładu karbaminjanu otrzymuje się zawsze produkt, zawierający najwyżej 7 — 8% azotu

cyjanamidowego, a więc produkt będący za ledwie niższym gatunkiem nawozu wapniowo-azotowego.

Istota niniejszego wynalazku polega na połączeniu całego szeregu operacji, prowadzących od związków wapniowych przy pomocy amonjaku i lotnych związków węglowo-tlenowych do produktów o wysokiej zawartości procentowej cyjanamidu wapnia. Najprzód otrzymuje się w dowolny sposób karbaminjan wapnia, wypraża go się w 500 — 600° w próżni lub w strumieniu azotu na cyjanamid i w końcu produkt ten

przemienia się przy pomocy amonjaku i tlenku węgla w 600 — 800° na wysokoprocentowy cyjanamid, zawierający, w zależności od czasu działania i składu gazów, 20 — 35% N.

Zamiast oddzielnego wyprażania karbaminjanu wapnia na niskoprocentowy cyjanamid, który następnie trzeba azotować na wysokoprocentowy produkt amonjakiem i tlenkiem węgla, można odrazu rozkładać karbaminjan wapnia w strumieniu amonjaku i tlenku węgla, podwyższając odpowiednio temperaturę.

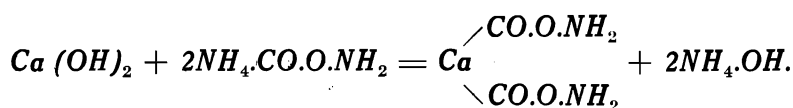
Przy obu procesach otrzymywania cyjanamidu uchodzą gazy, zawierające amonjak i kwas węglowy lub też mieszaniny gazowe, zawierające oba te składniki z nadmiarem amonjaku. Skroplenie tych gazów, celem regeneracji, można przeprowadzić w ten sposób, że mieszaninę amonjaku z kwasem węglowym skrapla się, jako karbaminjan amonowy lub jego roztwór, który służy następnie za materiał wyjściowy do przemiany soli wapniowych na karbaminjan wapnia.

W ten sposób stwarza się proces koło-

wy, pozwalający szczególnie dogodnie wykorzystać użyte materiały.

Karbaminjan wapnia otrzymuje się w dowolny sposób.

Stwierdzono, że następujące związki wapnia: tlenek, względnie wodorotlenek wapnia, chlorek wapnia, azotan wapnia przechodzą w karbaminjan wapnia, przez traktowanie poniżej 30 — 40° wspomnianymi związkami wapnia, w stanie stałym lub w roztworze wodnym, amonjakalnych roztworów karbaminjanu amonowego o możliwie małej zawartości wody. Te roztwory karbaminjanu amonowego muszą być nasycone, aby zawierały jak najmniej wody, a mogą być nasycone karbaminjanem amonowym, względnie amonjakiem i kwasem węglowym przez oziębienie lub poddanie ciśnieniu lub przez oziębienie przy poddaniu ciśnieniu albo też przy pomocy dodatku stałych soli, co jak wiadomo, wywołuje obniżenie temperatury. Takie sole można otrzymać, np. ze skroplin gazów, zawierających amonjak i kwas węglowy, uchodzących przy procesie powstawania cyjanamidu. Reakcja przebiega według równania.



Oziębienie roztworów, otrzymanych drogą odpowiedniej podwójnej wymiany, prowadzi, zależnie od użytego anjonu przy nieco odmiennych warunkach rozpuszczalności, do wydzielenia karbaminjanu wapnia, przy czym układ pozostawia się pod zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem.

W zależności od wodnego stężenia amonjakalnego ługu macierzystego, wypada sól bezwodna lub też zawierająca wodę krystalizacyjną. Sposób ten jest poniżej dokładnie opisany na przykładzie chlorku wapnia.

Do naczynia, zawierającego roztwór karbaminjanu amonu, otrzymany przez na-

sycenie małej ilości wody nadmiarem amonjaku i dwutlenku węgla, np. w stosunku 2 : 1, w temperaturze 25° pod ciśnieniem, wprowadza się stężony roztwór chlorku wapnia. W podanej temperaturze przemiana na karbaminjan odbywa się natychmiast. Przez oziębienie roztworu od — 8° do — 10° prawie 80 — 90% użytego wapnia wydziela się pod postacią karbaminjanu. Ług macierzysty można prowadzić w obiegu kołowym, odświeżając go w naczyniu ciśnieniowym przez nasycenie amonjakiem i dwutlenkiem węgla (2 : 1) lub przez dodatek stałego karbaminjanu amonu, jednak w tym

przypadku przy wydzielaniu karbaminjanu wapnia należy brać pod uwagę zmienną rozpuszczalność.

W analogiczny sposób można przemieniać wodorotlenek wapnia, jako mleko wapienne lub szlamowane wapno gaszone. W tym przypadku warunki są szczególnie dodatnie, gdyż łatwo można otrzymać bardzo stężone roztwory karbaminjanu wapnia. Azotan wapnia również ulega przemianie.

Przykład I. Według opisanego powyżej

|      |               |                     |          |
|------|---------------|---------------------|----------|
| 600° | w mieszaninie | cyjanamidu z wapnem | 10,4 % N |
| 650° | "             | "                   | 18,8 % N |
| 700° | "             | "                   | 27,9 % N |
| 750° | "             | "                   | 33,4 % N |

Przykład II. Otrzymany w ten sam sposób odwodniony karbaminjan wapnia dał przy ogrzewaniu w strumieniu azotu mieszaninę cyjanamidu z wapnem o zawartości 7,6 % N. Przez potraktowanie tego preparatu amonjakiem i tlenkiem węgla, jak powyżej, w 700°, zawartość N wzrosła do 29,5%.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania azotniaku (cyjanamidu wapnia) z amonjaku i lotnych związków węglowo-tlenowych oraz wapniowych w dwóch fazach, znamienny tem, że najpierw otrzymuje się karbaminjan wapnia, który przeprowadza się przez prażenie w cyjanamid wapnia, a otrzymany w ten sposób produkt w drugiej fazie azotuje w temperaturze 600° — 800° amonjakiem i tlenkiem węgla na wysokoprocentowy cyjanamid wapnia, przyczem przemianę karbaminjanu w cyjanamid wapnia można przeprowadzić w strumieniu amonjaku, względnie amonjaku i tlenku lub dwutlenku węgla.

sposobu ogrzewano w ciągu dwóch godzin w strumieniu azotu do 600° karbaminjan wapnia o zawartości 15,7 % N i 21,8 % Ca. Skutkiem obecności wody krystalizacyjnej powstała mieszanina cyjanamidu z wapniem o zawartości tylko 2 % N. Ten sam preparat ogrzewany w ciągu dwóch godzin w strumieniu 2 m<sup>3</sup> amonjaku i 0,4 m<sup>3</sup> tlenku węgla, licząc na 1 kg substancji, wykazał przy

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że, w celu otrzymywania karbaminjanu, wodno-amonjakalne roztwory karbaminjanu amonu o możliwie małej zawartości wody, nasycane amonjakiem i kwasem węglowym przy oziębieniu lub poddaniu ciśnieniu, względnie oziębieniu i poddaniu ciśnieniu, albo też przy oziębianiu nasutek dodatku stałej soli otrzymywanej, np., ze skroplin gazów, zawierających amonjak i kwas węglowy, uchodzących przy procesie powstawania cyjanamidu, zadaje się poniżej 30° — 40° związkami wapnia, np. tlenkiem, wodorotlenkiem, chlorkiem, azotanem wapnia lub tym podobnemi, i otrzymane roztwory oziębia do — 10° w celu wydzielania karbaminjanu wapnia, przyczem pozostały ług macierzysty wprowadza się ponownie do obiegu kołowego i, ewentualnie, ponownie wiąże z karbaminjanem amonu.

Nikodem Caro.  
Albert R. Frank.  
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.