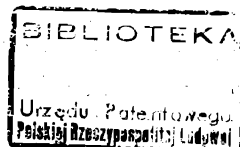


URZĄD PATENTOWY

CO7c

157/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19119.

Kl. 12 o, 17/03.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania tiomocznika.

Zgłoszono 4 października 1932 r.

Udzielono 30 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 6 października 1931 r. dla zastrz. 1; 27 stycznia 1932 r. dla zastrz. 2 (Szwajcaria).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania tiomocznika przy użyciu cyjanamidku wapnia i siarczków wapniowców, względnie siarkowodoru, jako produktów wyjściowych.

Proponowano już rozmaite sposoby wytwarzania tiomocznika z cyjanamidku wapnia i siarczków wapniowców zapomocą odczynników, które z wymienionymi związkami wchodzi w reakcję, tworząc nierozpuszczalne sole wapniowcowe, a więc np. zapomocą dwutlenku węgla, kwasu siarkowego i t. d. Reakcje takie wykonywano bądź to w zwykłej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem, bądź też na ciepło, stosując ewentualnie jednocześnie ciśnienie.

Wszystkie te sposoby były wadliwe, po-

nieważ albo dawały małe wydajności, albo też wymagały zbyt długiego czasu reakcji, albo wreszcie prowadziły do powstawania produktów ubocznych.

Obecnie stwierdzono nieoczekiwanie, że wszystkie te wady można usunąć, jeśli prowadzić reakcję przy jednoczesnym dokładnym mieleniu mieszaniny.

Dotychczas mielenia takiego nie stosowano; zadowalano się jedynie mieszaniem lub poruszaniem materiałów wyjściowych, podlegających reakcji.

Powstające podczas reakcji nierozpuszczalne sole wapniowców osadzają się w znanych procesach na stałych materiałach wyjściowych, przeszkadzając dalszej reakcji, która nawet w wyższej temperaturze i

po dłuższym czasie trwania nie przebiega całkowicie. Zastosowanie przytem energicznych zabiegów prowadzi do wytwarzania produktów ubocznych.

Jeśli natomiast poprowadzić reakcję, stosując jednocześnie dokładne mielenie, np. zapomocą młyna prętowego, rurowego albo kulowego, to reakcja zachodzi w bardzo krótkim czasie oraz ilościowo. Produkty uboczne nie tworzą się. W razie potrzeby można poprowadzić reakcję przy umiarkowanym dopływie ciepła i pod ciśnieniem, jednakże z reguły zabiegi te nie są konieczne, ponieważ reakcja nawet bez dopływu ciepła z zewnątrz i bez stosowania ciśnienia przebiega bardzo szybko i ilościowo.

Dalej wykryto, że w procesie tym zamiast siarczków wapniowców można korzystnie stosować bezpośrednio siarkowodór.

Siarkowodór wprowadza się przytem podczas mielenia cyjanamidku wapnia na mokro w zamkniętym młynie rurowym albo kulowym.

Tworzące się obok tiomocznika siarczki wapnia rozkłada się następnie odczynnikami, tworzącymi z wapniem nierozpuszczalne sole, np. kwasem siarkowym, węglowym, fosforowym.

Można już na początku wprowadzić tyle siarkowodoru, ile go potrzeba do przemiany całej ilości azotu, zawartego w amidku, na tiomocznik oraz wapnia na siarczki wapnia. W tym przypadku siarkowodór, uwalniający się podczas następującego potem rozkładu siarczków wapnia, stosuje się celowo do dalszej porcji. Można też od początku wprowadzać tylko tyle siarkowodoru, żeby zaledwie część azotu amidowego przetworzyła się na tiomocznik, podczas gdy druga część przeprowadzona zostaje w siarczki wapnia. Siarkowodór uwalniający się podczas rozkładu tych ostatnich można następnie zużytkować do przemiany reszty azotu amidowego na tiomocznik.

Inna postać wykonania sposobu według

wynalazku polega na wprowadzaniu jednocześnie z siarkowodorem czynnika, potrzebnego do wydzielenia wapnia, zawartego w cyjanamidku, np. kwasu węglowego.

Ciśnienie ponad 1 atm oraz doprowadzanie ciepła z zewnątrz nie są konieczne również i przy użyciu siarkowodoru, ponieważ reakcja jest egzotermiczna. Całkowity czas trwania reakcji wynosi od 10 do 30 minut, zależnie od sprawności urządzenia mielącego. Reakcje ubocznie występują w równie małym stopniu, jak przy użyciu siarczków wapniowców. Wydajność w stosunku do azotu amidowego również i tutaj jest prawie ilościowa.

Przykład I. 900 części cyjanamidku wapnia, wykazującego całkowitą zawartość azotu, równą 20%, miele się w młynie rurowym z 700 cz. siarczku wapniowego z dodatkiem 1000 cz. wody.

Wprowadza się gazowy dwutlenek węgla, co wywołuje natychmiastowe ogrzanie się.

Po 15 minutach reakcja jest skończona; wytworzony tiomocznik odsysa się i krystalizuje. Produkty uboczne nie powstają. Wydajność — 99% w stosunku do zawartości azotu amidowego w cyjanamidku wapnia.

Przykład II. 180 części cyjanamidku wapnia wprowadza się w młynie rurowym w reakcję ze 140 częściami siarczku wapniowego, doprowadzając powoli 3700 cz. 10% kwasu siarkowego. Podczas takiego dokładnego mielenia reakcja zachodzi szybko i prawie ilościowo.

Wynoszenie tiomocznika odbywa się, jak w przykładzie I.

Przykład III. Do 600 części cyjanamidku wapnia i 1500 cz. siarczku barowego (60% -owego) dodaje się 800 cz. wody i, wprowadzając dwutlenek węgla, drobno miele w młynie kulowym.

Po skończonej reakcji wykrystalizowuje się tiomocznik. Wydajność podobna, jak w poprzednich przykładach.

Przykład IV. 900 części cyjanamidku

wapnia, 700 cz. siarczku wapniowego i 8600 części krystalicznego fosforanu sodowego ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{aq}$) miele się w młynie rurowym, przyczem reakcja zachodzi prawie ilościowo.

Po skończonej reakcji zubożnia się rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Wysabnianie tiomocznika odbywa się, jak w przykładzie I.

Przykład V. 500 części cyjanamidku wapnia, zawierającego 20% azotu amidowego, i 1800 cz. wody wprowadza się do młyna rurowego. Dobrze mieląc, wpuszcza się siarkowodór dopóty, aż ustanie jego pochłanianie. Ciśnienie gazu utrzymuje się na poziomie 1 atm. Temperatura reakcji wynosi około 50°C .

Siarczki, względnie wielosiarczki, wapnia, wytworzone obok tiomocznika, rozkłada się zapomocą dodania kwasu siarkowego. Uchodzący siarkowodór wpuszcza się do świeżej porcji cyjanamidku. Wydzielony siarczan wapnia odsysa się, przesącz stęża i wykryształizowuje tiomocznik.

Wydaźność — 256 części tiomocznika, co odpowiada 95% ilości teoretycznej w stosunku do azotu amidowego.

Przykład VI. 1000 części cyjanamidku wapnia, zawierającego 20% azotu amidowego, wprowadza się do młyna rurowego razem z 3000 cz. wody. Dokładnie mieląc, wprowadza się siarkowodór dopóty, aż ustanie jego pochłanianie, i po skończonej reakcji strąca się dwutlenkiem węgla sole wapniowe i odsącza je. Nadmiar siarkowodoru stosuje się do świeżej porcji.

Również i ten sposób otrzymywania daje prawie ilościową wydaźność tiomocznika.

Przykład VII. Do mieszaniny 250 części cyjanamidku wapnia (20% azotu amidowego) i 1000 cz. wody wprowadza się jednocześnie gazowy dwutlenek węgla i siarkowodór aż do nasycenia.

Reakcję tę prowadzi się, jak w przykładzie V i VI, przy jednoczesnem dokładnem mieleniu w młynie rurowym. Strącony węglan wapnia oddziela się zapomocą odesiania, a przesącz stęża.

Otrzymuje się 128 części tiomocznika, co odpowiada 95% ilości teoretycznej.

Przykład VIII. Do 2000 części cyjanamidku wapnia (20% azotu amidowego) i 6000 wody w młynie rurowym wpuszcza się 510 części siarkowodoru, co stanowi około czwartej części ilości H_2S , potrzebnej według przykładu V do całkowitego nasycenia, względnie przemiany azotu amidowego w tiomocznik, a wapnia w siarczki wapniowe.

Pochłanianie trwa około 10 min., poczem w celu uwolnienia H_2S z wytworzonych siarczków wapniowych i przemiany pozostałego azotu amidowego na tiomocznik dodaje się jeszcze 2600 części 77%-owego kwasu siarkowego, mieląc jednocześnie dalej. Siarczan wapnia odsącza się, a przesącz stęża.

Wydaźność 1030 części tiomocznika, co odpowiada 95,5% ilości teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania tiomocznika z cyjanamidku wapnia i siarczków wapniowców z dodatkiem odczynników, powodujących powstawanie nierozpuszczalnych soli wapniowców, znamienny tem, że przez cały czas reakcji stosuje się dokładne mielenie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast siarczków wapniowców stosuje się siarkowodór.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.