



PATENTNI SPIS BR. 6269

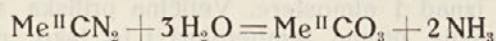
Dr. Nikodem Caro, Berlin i Dr. Albert R. Frank, Berlin-Halensee.

Postupak za izradu visokoprocentnog kalcium-cianamida odnosno magnezium-cianamida, odnosno njihove smeše.

Prijava od 21. oktobra 1927.

Važi od 1. januara 1929.

Pokušaj da se vraćanjem amonično-cepajuće reakcije iz cianamida po jednačini:



iz kalcium karbonata dođe do visokoprocentnog tehnički upotrebljivog kalcium-cianamida, dosad je ostao kao neizvodljiv. Iz literature poznati predlog, koji upisuje opšti postupak nema baš za tu tehničku najvažniju primenu nikakav primer ili pak mig, u stvari opiti su pokazali, da su temperature znatno ispod disocijacione temperature kalcium-karbonata (na pr. 250° i niže) vrlo niske za upotrebljive reakcione brzine, da bi se moglo poslići ma i najmanje iskorišćenje. Iz jednačine je jasno, da na 1 mol CaCN_2 postaju 3 mola H_2O tako da za povoljno prekoračenje ravnoteže saponifikacije ne postoji uopšte nikakva verovatnoća, čime se slažu i velika iskorišćenja od 98—99% pri tehničkom cepanju amonijaka iz krečnog azota.

Opitima je uspostavljeno a na opšte iznenađenje, da se izborom određenih temperaturskih uslova ipak može doći do obrazovanja visokoprocentnog kalcium-cianamida odnosno magnezium-cianamida iz odgovarajućih karbonata.

U koliko se više bližimo temperaturi disocijacije karbonata u toliko je brže obrazovanje cianamida. Šta više opaženo je, čija je oblast disocijacione temperature relativno niska, kao na pr. kod magnezium karbonata, a na temperaturama od 50° i

više, može doći do dobrih iskorišćenja cianamida. Uopšte ova se temperaturska oblast može formulisati tako, da se za obrazovanje cianamida kalciuma odnosno magneziuma pušta da dejstvuje amonični gas na karbonate pri, ispod ili iznad disocijacione temperature. Na taj način se dobija pri 700—850° u tehnički povoljnim vremenima 80—95% kalcium-cianamid pri 10—20% iskorišćenja amoniaka u vezanom obliku i pri celokupnom iskorišćenju azota u vezanom i rekuperiranom obliku od 95—100%.

Kao početni materijal može se upotrebiti svaki kalcium karbonat tehničkog ili prirodnog porekla, kao suvi karbonatni mulj, krečnjak, kreda, mermer i t. d.

Kod magnezium-karbonata, kao što je magnezium, temperatura se kreće između 500—600° i preko toga, kod mešovitih karbonata kao na pr. dolomit pri 350—700°.

Pri daljem usavršenju postupka opaženo je, da se dobijaju vrlo povoljni rezultati, održavaju određeni brzinski odnosi za popunu prostora upotrebljenog punjenja. Poznato je da brzina karbonatne disocijacije nije uvek ista za sve karbonate raznog porekla (sravni L. Andrussow, Z. f. phys. Ch. 1925 115, S 278). Ovde naročito igraju veliku ulogu veličina zrna, nečistoće, kristalni oblik i t. d. Dok je dakle za jednu datu temperaturu ravnoteža u CO_2 u gasnoj fazi jednaka za sve kalcium-karbonate, ista se kod raznih materija različito brzo vaspostavlja. Jasno je da ugljenični atom karbo-

naša određuje količina azotiranja pri vezivanju amoniaka kao cianamida pomoću karbonata i da brza disocijacija karbonata daje nepovoljno iskorišćenje azota. S druge strane ne važi pravilo temperature-brzine.

Zato je od prvostepenog značaja za iskorišćenje u cianamidu, da se opitima utvrdi kako da se pri upotrebi određenih brzina strujanja na jedinice težine upotrebljenog karbonata pri običnom ili povećanom pritisku savladaju gore opisane teškoće. Ove brzine nalaze se pri prostornoj brzini iznad 500 na čas i zapreminu punjenja. Njihova gornja granica je manje određena ali se korisno brzine od 5000 ne prelaze, pošto inače iskorišćenje amoniaka može postati neekonomično usled čvrste faze.

Kao primer upotrebljujemo ove brojeve:

Temperatura	NH ₃ lit/čas	% N kao cianamid	
700°	500	6	Vreme i merenje
700°	1000	10,7	isto.

Zalim je opaženo, da izvestan odnos između temperature i brzine proticanja, koji se vidi iz gornje tabele, naime nađeno je, da se ako rasti brzina protičućeg amoničnog gasa može se smanjivati reakciona temperatura i to za 50°, čak i 100° i više. Ovo je u toliko od znatnog tehničkog značaja, što svako smanjenje temperature znači uštedu u toploti i materijalu i čuvanje aparature, dok s druge strane, naravno, visoke brzine proticanja pri rastućoj temperaturi moraju dejstvovali kao neka vrsta vakuumu na disocijaciju.

I ovde navodimo primere:

Temperatura	NH ₃ lit/čas	% N kao cianamid	
800°	500	7,5	vreme i
700°	500	6,0	merenje
750°	1000	13,2	isto, ostalo
700°	1000	15,0	karbonat.

Iz gornjih brojeva se jasno vidi, kako rasluća temperatura pri istoj brzini proticanja penje reakcionu temperaturu, a s druge strane dopušta da se povećana brzina spusti sa temperaturom. Osim toga se ovde povoljno oseća različitost polaznog materijala.

Dalji bitni uslov je obezbeđenje protiv svakog mogućnog razlaganja amoniaka. Pošto kod, u obzir uzetih, temperatura, položaj ravnoteže teži jako ka razlaganju, to valja voditi računa da isključe sve katalitički ubrzavajuće materije, koje ruše ravnotežu. Tako na pr. prisustvo metala, kao gvožđa nikla ili njegovih jedinjenja treba izbegavati kod aparata a reakciju prven-

stveno izvoditi u sudovima od keramičkog materijala, naročito kvarca. Uticaj na reakcionu brzinu u smislu obrazovanja cianamida postignut je prisustvom izvesnih primesa. Na ovaj način lako se dobijaju veće brzine za 25% i više. Kao takve primese pominjemo kalcium-oksidi, natrium karbonat i kalcium fluorid.

Dalji povoljan uticaj na obrazovanje cianamida iz metalnog karbonata i amoniaka dobija se ako amonični gas dejstvuje pod pritiskom u miru ili u strujanju. Ovo se nije očekivalo pošto endotermna jednačina $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{Me}^{\text{II}}\text{CN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} - 50.000 \text{ cal}$ ide uz povećanje broja molekula sa levo u desno, dakle po principu najmanje sile pri povećanju pritiska mora ići u levo o čemu govori i saponifikacija cianamida u amoniak.

Stanje pritiska sistema $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3 - 2\text{NH}_3$ ne mora se isključivo praviti amoniakom već se zato mogu upotrebiti i smeše amoniaka sa gasovima inertnim za reakciju, kao što je vodonik ili azot ili oba. Dobro se na pr. pokazale smeše za obrazovanje amoniaka, koje već sadrže amoniak.

Kao povoljne temperature važe one, kod kojih u nekom primiranom sistemu disociacioni pritisak iznosi malo ispod ili pri ili iznad 1 atmosfere. Veličina pritiska se upravlja prema temperaturi i to tako, da se kod temperatura, kod kojih je disociacioni pritisak karbonata postignut ili prekoračen, mora i pritisak uzeti veći. Tako isto je za pritisak merodavno i stanje ravnoteže amoničke disocijacije. Uopšte su se pritisci od 3—10 atm. pokazali kao dovoljno za tehničko dejstvo, ali se oni mogu i prekoračiti.

Dobiveni visokoprocentni cianamidi vrlo su podesni pored primene u poljoprivredi naročito za hemiske reakcije kao cianidne rastopine obrazovane cianovodonične kiseline i t. d.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje visokoprocentnog cianamida kalciuma, magneziuma ili njihovih smeša, naznačen time, što amonični gas dejstvuje na tehničke ili prirodne karbonate, na pr. staloženi karbonat, krečnjak, kredu, mermer, magnezit, dolomit i t. d. pri temperaturi, koja leži na, ispod ili nešto iznad disociacione temperature karbonata.

2. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što amonični gas dejstvuje sa povećanom brzinom na prirodne ili tehničke kalciumove ili magneziumove karbonate ili njihove smeše.

3. Oblik izvođenja postupka, po zahtevu, 1 i 2, naznačen time, što se pri rastućim brzinama slrujanja upotrebljuju niže temperature.

4. Oblik izvođenja postupka, prema zahtevima 1—3, naznačen time, što amoniak dejstvuje u odsustvu metala ili metalnih jedinjenja, na pr. gvožđa, nikla, koja utiču ubrzavajući na njegovo razlaganje prvenstveno u sudovima od keramičnog materijala, na pr. od kvarca.

5. Oblik izvođenja postupka, prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se početnim materijalima dodaju primese, kao haloidne

solli, odnosno karbonati, sulfati, alkalija ili zemno-alkalija.

6. Oblik izvođenja postupka prema zahtevima 1—5, naznačen time, što amoniak dejstvuje u miru ili u toku pod pritiskom od 3—10 atm. i iznad toga u oblasti disociacione temperature karbonata.

7. Oblik izvođenja po zahtevu 1—6, naznačen time, što se prilisak iznad cianamidnog sistema ne održava samo amoniakom već delimično i dodavanjem za reakciju cianamidnog obrazovanja inertnih gasova, kao azota, vodonika ili smeša obadva.
