

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 75 (2)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1926.

## PATENTNI SPIS BR. 3681

AMERICAN CYANAMID COMPANY, NEW YORK.

Poboljšanje u postupku za dobijanje soli karboksilnih kiselina.

Prijava od 16. decembra 1924.

Važi od 1. maja 1925.

Pravo prvenstva od 18. decembra 1923. (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na proizvodnju izvesnog oksalata, formiata i amonijaka kada neko izvesno cijansko jedinjenje reagira sa nekim cijanamidnim jedinjenjem. On predstavlja jedan nov korak u zanatu izdvajanja i fiksacije azota (nitrogena) pomoću cijanamidnog postupka, i to zato što se njime pretvara u vrednosan trgovinski proizvod ne samo azotni deo jedinjenja već i ugljenični sastojak cijanamida.

Jedan od ciljeva ovog pronalaska jeste, da se izbegne stvaranje bez-vrednosnog kalcijum karbonatnog šljama, koji se ne može izbeći kada se kalcijum cijanamid podvrgne dejstvu autoklava, ili hermetički zatvorenog kazana za ključanje pod pritiskom, pri dobijanju amonijaka. Pored toga, cilj mu je i da poveća broj i vrednost sporednih proizvoda, tako da se celokupan rad oko izdvajanja azota iz vazduha u obliku jedinjenja i otuđivanja ostalih dobijenih proizvoda, može izvoditi sa dovoljnim dobitkom. Sa ovim i drugim ciljevima pred sobom, pronalazak je izložen u nekoliko faza, od kojih se i sastoji, kao što će se to već videti iz dole izloženog opisa i odlika naznačenih u priloženim zahtevima.

Kao jedan primer za primenu i ostvarenje postupka, možemo uzeti 200 delova vode, 31,5 delova sirovog kalcijum cijanamida i 25 delova sirovog kalcijum cijanida. Ova se mešavina zagreva najmanje 1 sat, a bolje je da se zagreva više od dva sata na temperaturi, koja odgovara pritisku od, približno, sedam atmosfera. Pod tim uslovima, sirovi kalcijum cijamid i sirova kalcijum cijanidna jedinjenja međusobno reagiraju, te se na taj

način dobije bitno celokupan sadržaj privezanog azota, koji se odlikuje prisustvom amonijaka, dok rastvor i razmućene čvrste materije daju veliki procenat kalcijum formiata i kalcijum oksalata.

Da ovaj oksalat nije proizveden raspadaњem kojeg od cijanidnih jedinjenja niti pak od raspadanja cijanamida, već da je proizveden reakcijom između cijanida i cijanamida, vidi se i po tome, što se skoro nimalo, ili samo tragovi kalcijum oksalata proizvode pod sličnim okolnostima, ako se cijanamidno ili cijanidno jedinjenje izdvojeno zagreva. To se isto dokazuje i time, što je zbir kalcijum formiata i kalcijum oksalata, proizvedenih ovako, veći od količine, koja bi se mogla dobiti u obliku tih jedinjenja bilo iz cijanida ili cijanamida, tretiranih razdvojeno.

Ma da mi upotrebljavamo temperature veće od temperature, koja se postiže zagrevanjem tečnosti na atmosferskom pritisku, ipak tako visoka temperatura nije potrebna za proizvodnje oksalatnih jedinjenja. Na primer, zagrevajući preko noći, do recimo 50°C, izvesnu mešavinu od 31,5 delova sirovog kalcijum cijanamida i 25 delova sirovog kalcijum cijanida u 200 delova vode, mi smo dobili bitne količine kalcijum oksalata.

U mesto kalcijum cijanamida, kao što je napomenuto gore, mi možemo da upotrebljavamo ma koje od cijanamidnih jedinjenja ili ma koji od cijanamidnih derivata, ili najzad razna druga azotasta jedinjenja, koja se proizvode u električnim pećima, i koja se vrlo često nazivaju karbo-nitridima. U mesto kalcijum cijanida, mi možemo upotrebiti ma koji

cijanid, kao na primer, cijanide alkalnih zemljanih metala, alkalične cijanide, dvogube cijanide ili, najzad ma koje jedinjenje koje može da reagira na isti način u prisustvu vode, kao što to radi cijanid, i da se time može da pretvori u amonijak.

Ma da mi ponajpre upotrebljavamo kao jedan od sastojaka u reaktnoj smeši izvesno jedinjenje, oksalat čiji metal nije rastvoran u vodi, pošto se na taj način mi osiguravamo da ga lako i brzo možemo izdvojiti, bilo od formiata ili kojih drugih rastvornih soli, koje se mogu desiti u mešavini pre ili posle reakcije, mi možemo, ako je to potrebno, i da upotrebimo samo rastvorne soli, proizvodeći na taj način rastvorljive oksalate, koji se mogu dočnije izdvojiti bilo obaranjem, bilo ma kojim drugim poznatim postupkom.

Kada mi upotrebljavamo soli alkalične zemlje, mora se uzeti dovoljna količina vode, da se mogu rastvoriti svi formiati alkalične zemlje, koje se proizvode ovom reakcijom, pošto na taj način mi možemo običnim filtriranjem da izdvojimo formiate od nerastvor- nog oksalata, dobijenog obaranjem u obliku oksalata alkalne zemlje.

Menjajući relativne proporcije cijanida i cijanamida mi možemo da menjamo i relativne proporcije formiata i oksalata koje će se dobiti reakcijom. Ovo je vrlo važna odlika ovog postupka, pošto se time mogu smanjiti formiati ili oksalati a u proporciji, koja zavisi od pijačnog stanja tih proizvoda i vremena kada se proizvode.

Spojeni azot iz oba jedinjenja uneta u mešavinu, dobija se odvojeno u obliku amonijaka, kao što je to napred rečeno. Poznato je da mnoge velike fabrike u celom svetu proizvode amonijak zagrevajući kalcijum cijanamid u rastvoru. Kada se cijanamid raspadne na taj način, ugljenični sastojak cijanamida pretvara se u karbonatni oblik, koji vrlo malo, ako u opšte i nešto vredi kao sporedan proizvod. Dodavanjem nekog cijaničnog jedinjenja cijanamidu, mi smo u stanju da pretvorimo jedan izvesan deo ugljeničnih sastojaka u cijanamidu u vrednosan trgovinski proizvod oksalat, čime se i vrednost sporednih proizvoda povećava.

Kada se kalcijum cijanamid i sirovi kalcijum cijanid proizveden na gornji način, upotrebe u našem postupku za proizvođenje amonijaka i oksalata, onda se oksalatno jedinjenje dobija u mešavini sa znatnim količinama nečistoće, kao na primer, kreča ili krečnih jedinjenja, pa čak i grafita. Prema tome, da bi se oksalat dobio u približno čistom stanju mi možemo upotrebiti u našem postupku filtrirane rastvore sirovog cijanida i sirovog cijanamida. Ovi se rastvori ponajbolje mogu zgotoviti mešanjem sastojaka u vodi i filtriranjem te mešavine, ili rastvarajući ih razdvojeno pa mešajući zatim dobi-

jene rastvore. U oba slučaja rastvori se moraju hladiti i održavati na stalnoj temperaturi ispod 30° sve dok se ne zgotove za upotrebu pri postupku. Sa ovako filtriranim rastvorima postupak se sastoji, kao i napred, u zagrevanju pomešanog rastvora do temperature iznad 100°C.

Upotreba visoke temperature pretpostavlja se niskom, pošto se time omogućava potpuno pretvaranje raznih azotastih jedinjenja u amonijak.

Nerastvorni ostatak, koji se dobije posle ovog postupka iz kalcijum cijanamid-cijanid mešavine, podvrgava se dejstvu sumporne kiseline ili neki od poznatih postupaka za izdvajanje oksalne (sirćetne) kiseline. Rastvor, iz koga se izdvaja nerastvorni ostatak sadrži formiata u sebi, koji se mogu izdvojiti isparavanjem ili kristalizacijom, a tako dobijena čvrsta tela takode se mogu izložiti dejstvu sumporne kiseline pa da se dobijeni rastvor destiliše radi dobijanja mravlje kiseline, ako je bude bilo.

Time se vidi da se ovim postupkom može proizvesti so karboksilne kiseline prostim rasturanjem azotastog jedinjenja, koji ima u sebi cijanski radikal.

Očevidno je da oni, kojima je ovaj zanat poznat, mogu da vrlo lako menjaju izvesne detalje u postupku, a takode i prirodu dobijenog proizvoda, pa ipak da se ne odstupi od suštine našeg pronalaska, te prema tome, mi ne želimo da se ograničavamo sem u koliko je to izloženo u priloženim zahtevima.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju karboksilnih kiselina i njihovih soli, naznačen time, što se na visokoj temperaturi iskuvavaju mešavine od više cijanogenih jedinjenja sa vodom.

2. Postupak za proizvođenje karboksilnih kiselina i njihovih soli, naznačen time, što se na visokoj temperaturi iskuvava izvesni cijanid i neki cijanamid pomešani sa vodom.

3. Postupak za proizvođenje karboksilnih kiselina i njihovih soli, naznačen time, što se na visokoj temperaturi iskuvava izvesan cijanid sa cijanamidom i vodom, i što se time dobija formiat, oksalat i amonijak.

4. Postupak za proizvođenje karboksilne kiseline i njene soli, naznačen time, što se na visokoj temperaturi iskuvava kalcijum cijanamid i cijanid sa vodom, što se izdvaja proizvedeni amonijak, što se filtruje i izdvoji nerastvorni kalcijum oksalat i što se izdvoji kalcijum formiat iz rastvora.

5. Postupak za proizvođenje karboksilnih kiselina i soli, naznačen time, što se na temperaturi, koja odgovara parnom pritisku od približno sedam atmosfera, zagrevaju izvesan cijanid i neki cijanamid za vreme od najmanje jednog sata, da bi se time dobio formiat, oksalat i amonijak.