

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 75 (2)

Izdan 1 aprila 1934

PATENTNI SPIS BR. 10873

N. V. Stikstofbindingsindustrie „Nederland“, Dordrecht,
Holandija.

Postupak sa spravljanje visokoprocenitih alkalnih cijanida, slobodnih od sulfida i hlora.

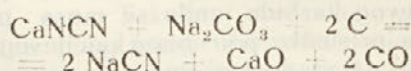
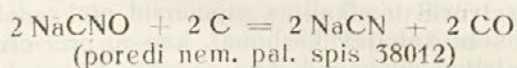
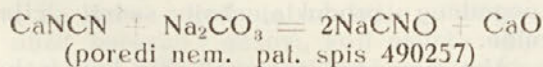
Prijava od 31 jula 1933.

Važi od 1 decembra 1933.

Traženo pravo prvenstva od 1 avgusta 1932 (Nemačka).

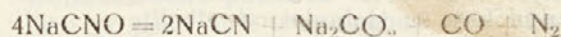
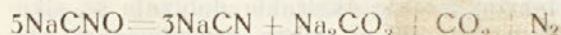
Poznato je, da se cijanamidi zemnoalkalija ili materije, koje sadrže cijanamid grupu kao n. pr. kalcijev cijanamid, ili barijev cijanamid, mogu pretvoriti u alkalne cijanide na taj način, što se mešavina pomenutih materija sa alkalnim karbonatima ili alkalnim hidroksidima ili sličnim, u prisustvu ugljenika, zagreva na povišenoj temperaturi, ili što se mešavina slopi (poređi nemačke patentne spise 116087 i 116088 i Zeitschrift f. ang. Chemie 1903 str. 533 ff.).

Pri primeni kalcijevog cijanamida i sode može se reakcija predstaviti sledećom jednačinom:



Pretvaranje cijanamida zemno alkalija pomoću oksidnih alkalijevih jedinjenja, naročito sode, skopčano je sa smetajućim sporednim reakcijama, pošto se intermedijerno stvoreni cijanati na potrebno vi-

sokim temperaturama delimično raspadaju prema jednačinama:



Poređi Drucker u. Henglein „Die Reduktion von Natriumcyanat“, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bodenstein—Festband 1931.

Usled toga dešavaju se pri gornjim reakcijama znatni gubljeni na azotu i ne dobiva se zadovoljavajuće iskorišćenje cijanida.

Takođe je poznato, dobivanje produkta, koji sadrže cijanide, pomoću hemijskog dejstva tehničkog kalcijevog cijanida na alkalijeve hloride ili alkalijeve sulfide, ili mešavine tih soli [poređi amer. pat. spis 135257 (Landis), amer. pat. spis 1277898 (Freeman), amer. pat. spis 1112893 (Clancy)].

Produkti dobiveni prema tim postupcima onečišćeni su manje ili više alkalnim hloridima i alkalnim sulfidima, lako da je nemoguće, da se iz njih dobije jedan visokoproceniti alkalni cijanid, koji je slobodan od sulfida i hlora [poređi n. pr. amer. pat. spis 1734562 (Cooper)].

Ako se u svrhu dobivanja visokoprocenitih alkalijevih cijanida oksirahuju

produkti dobiveni pomoću gore navedenih postupaka, n. pr. tečnim amonijakom, dobiva se uvijek natrijev cijanid, onečišćen natrijevim hloridom ili natrijevim sulfidom, pošto su natrijev hlorid i natrijev sulfid isto kao i natrijev cijanid rastvorljivi u amonijaku.

Sada je ustanovljeno, da se dobiva iznenadujuće visoko iskorišćenje visokoprocenatnih alkalijevih cijanida, ako se cijanamidi zemno alkalija, kao na pr. kalcijev cijanid, ili materije koje sadrže isti, dovedu u reakciju na temperaturama iznad 500°C sa materijalom, koji sadrži ugljenik ili ga dobavlja n. pr. antracitom i jednim alkalnim sulfidom, a u prisustvu suviška jedinjenja zemnoalkalija, kao na pr. kalcijevog karbonata, koji može da reaguje sa alkalijevim sulfidom. Reakcioni produkt sadrži visoki procenat alkalijevog cijanida, koji se može na neki od poznatih ili pogodnih načina ekstrahovati. Preimudljivo se reakcioni produkt ekstrahuje sa tečnim amonijakom, eventualno zajedno sa drugim dezvodnim rastvornim sredstvima, uglavnom organskim rastvornim sredstvima, kao alkoholom, i po dovoljnom otoparavanju rastvornog smesstva iz ekstrakta, dobiva se jedan visokoprocenatni alkalijev cijanid, koji je slobodan od hlorida i alkalijevog sulfida. Jedna vrlo pogodna ekstrakcija izvodi se prema franc. pat. spisu 722795 (engl. pat. spis 382372) pomoću mešavine bezvodnog amonijaka i jednog alkohola kao n. pr. etil — ili metilalkohola. Po destilisanju amonijaka iz takvog jednog ekstrakta dobivaju se alkalijevi cijanidi u dobro kristalisanom stanju, koji su slobodni od alkalijevog sulfida i flora i imaju čis oću od 96—98% ili više.

Pri ovome treba paziti, da su jedinjenja zemnoalkalija, koja stupaju u reakciju sa alkalijevim sulfidima, zasipljena u suvišku prema sulfidima, što jedino osigurava dobivanje produkata slobodnih od sulfida.

Gornje mere dozvoljavaju, naprotiv postupak prema amer. pat. spisu 1112893 od Clancy-a, spravljanje visokovrednosnih alkalijevih cijanida, koji su potpuno ravni produktima, dobiveni prema poznatom Kastnerovom postupku od melalnog natrijuma, amonijaka i drvenog uglja, a zbog upotrebe vrlo jeftine sirovine, gornji novi postupak, predstavlja važan tehnički napredak u spravljanju visokoprocenatnih alkalijevih cijanida.

Ako se mešavina kalcijevog cijanamida natrijevog sulfida i aniracita zagreva u prisustvu kalcijevog karbonata na oko 700°C u jednoj azolnoj atmosferi, onda nastupa osim glavne reakcije:



sporedna reakcija:



Pomoću suviška kalcijevog karbonata prema natrijevom sulfidu, koji nije pretvoren u cijanid, postiže se potpuno odstranjivanje alkalijevog sulfida, koji bi inače bio ekstrahovan.

Mesto kalcijevog karbonata može reakciona mešavina sadržavati i druga jedinjenja zemnoalkalija n. pr. kalcijev karbid, koji stupa u reakciju sa alkalijevim sulfidima. Kalcijev karbid je naročito koristan u slučajevima, kada se upotrebljavaju tehnički sulfidi, u kojima ima alkalijevih sulfata ili sulfida. U tom slučaju vrši kalcijev karbid s jedne strane pomoću redukcije odstranjivanje eventualno prisutnih alkalijevih jedinjenja koja sadrže kiseonik (koja mogu biti prisutna); s druge strane dobavlja isti količinu kalcijuma potrebnu za odstranjivanje sumpora, tako da se ovde dobivaju sirovine, koje sadrže cianide, koje se na gore opisani način mogu pretvoriti u visokoprocenatne alkalijeve cijanide. Iz gornjeg razloga, takođe je moguće, da se nepotpuno azolirani karbidi zemnoalkalija puste da reagiraju. Karbidi zemnoalkalija mogu biti zamenjeni suviškom cijanamida zemnoalkalija ali u tom slučaju mora se pristati na gubitak azota.

Za pomenuta pretvaranja naročito su pogodni cijanamidi koji sadrže kalcijev karbonat. Takav materijal nalazi se u novom takozvanom „belom“ kalcijevom cijanamidu (beli krcni azol) (poredi H. Frank „Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik u. Wirtschaft“ 1931, str. 169 i nem. pat. spis 467479).

Beli kalcijev cijanamid sadrži osim kalcijevog oksida oksida veće količine kalcijevog karbonata, koji po pretvaranju cijanamida, prema gore pomenuloj jednačini, stupaju u reakciju, stvarajući sodu i kalcijev sulfid, čime se osigurava dobivanje jednog za ekstrakciju naročito pogodnog produkta, koji sadrži cianide.

Ako cijanamid zemnoalkalija koji treba pretvoriti u alkalijev cijanamid ne sadrži u sebi kalcijev karbonat, kao n. pr. crni kalcijev cijanamid, koji se spravlja preko kalcijevog karbida, onda se mora pobrinuti za prisustvo potrebnog kalcijevog karbonata, na sledeći način.

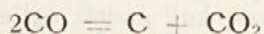
Prvo se može poslignuti kod crnog kalcijevog cijanamida prisustvo potrebnog kalcijevog karbonata dodavanjem jedne određene količine istog. Pošto crni kalci-

jev cijanamid sadrži dovoljne količine kalcijevog oksida, koji ne reagira sa alkalijevim sulfidima, može se postignuti efekat i dodavanjem gasa ugljenog dioksida na temperaturama do 500°C, čime se crni kalcijev cijanamid pretvara u produkt, koji sadrži karbonat, koji se po mešanju sa natrijevim sulfidom i ugljenom kao što je gore opisano, može dalje pretvarati.

Dalje postoji mogućnost, da se crnom kalcijevom cijanamidu, mesto dodavanja ugljenog dioksida, dodaje ugljeni oksid i amonijak pri višim temperaturama n. pr. 650°C. Ovim se prouzrokuje pretvaranje prisutnog kalcijevog oksida u kalcijev cijanamid i kalcijev karbonat, tako, da se dobiva produkt ravnopravan sa belim kalcijevim cijanamidom (poredi nem. pat spis 467479).

To dodavanje mešavine ugljenog oksida i amonijaka može se vršiti za vreme ili posle stupanja u reakciju kalcijevog cijanamida sa alkalijevim sulfidom i ugljenom. Prema tome ako se sprovodi preko reakcione mase, za vreme ili posle reakcije gasna mešavina od ugljenog oksida i amonijaka n. pr. u odnosu 10:1 pri 650°C, nastaje cijanid, koji posle ekstrakcije sa tečnim amonijakom, ne sadrži natrijev sulfid i ima čistoću od 96 do 98% NaCN.

Mesto mešavine ugljenog oksida i amonijaka, može se upotrebiti i sam ugljeni oksid za vreme ili posle reakcije. Pri ovome nastupa samoraspadanje ugljenog oksida u ugljenik i ugljeni dioksid prema jednačini



Tako nastali ugljeni dioksid stvara sa prisutnim kalcijevim oksidom odmah kalcijev karbonat, koji reagira, kao što je gore pomenuto, sa još ne pretvorenim alkalijevim sulfidom, stvarajući sodu i kalcijev sulfid, koji pri ekstrakciji sa tečnim amonijakom ne prelaze u rastvor.

Za gore pomenute reakcije dolaze u obzir naravno i gasovi, koji sadrže ugljeni oksid, n. pr. generatorski gas i vodeni gas. Isto tako mogu se upotrebiti i mešavine gasova, koje sadrže ugljeni monoksid i ugljene vodonike, kao n. pr. ugljeni gas. Takođe i mešavine ugljenog oksida i ugljenog dioksida osiguravaju stvaranje sirovine, koja sadrži cijanide, i koja je u velikoj meri pogodna za dobivanje visokovrednostnih alkalijevih cijanida pomoću ekstrakcije.

Naročito ako se upotrebljuju sirovi, al-

kalijevi sulfidi, koji sadrže alkalijev sulfat, ima preimućstvo dodavanje ugljenog oksida ili gasova, koji sadrže ugljeni oksid, mešavini kalcijevog cijanamida, alkalijevog sulfida i ugljena.

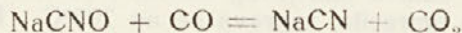
Pri upotrebi ugljenog oksida i gasova koji sadrže isti, moguće je, a neki put i od koristi je, da se reakcija sprovede bez naročilog dodavanja nekog nosioca ugljenika, pošto raspadanje ugljenog monoksida dobavlja ugljenik. Osim toga reagira pri reakciji intermedijarno nastali alkalijev cijanid (prema jednačini



sa ugljenim oksidom stvarajući cijanid i cijanal prema jednačini



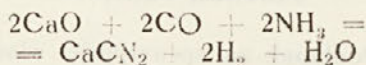
Tako stvoreni alkalijev cijanal biva dalje reduciran pomoću suviška ugljenog oksida prema jednačini



u alkalije (uporedi G. N. Lewis i Th. B. Brighton „The oxidizing power of cyanates and the free energy of formation of cyanides“, Journal of the American Chem. Soc. 40, 198, page 482 i Drucker und Henglein „Die Reduktion von Natriumcyanat“, Zeitschrift f. Physikalische Chemie, Bodenstein Festband 1931).

Pri dodavanju pomenutih gasova ili gasnih mešavina reakcionim mešavinama, treba naročito paziti na to, da gasovi dolaze po.puno suvi u upotrebu, da bi se izbeglo raspadanje cijanida uticajem vodene pare.

Gore pomenute reakcije su ugljenim oksidom ili sa gasovima, koji sadrže ugljeni oksid, mogu se primeniti ne samo na crne cijanamide zemnoalkalija, dobivene preko alkalijevih karbida, nego i na „bele“ cijanamide zemnoalkalija, dobivene uticajem amonijaka i ugljenog oksida na okside zemnoalkalija, ili na cijanamide dobivene na drugi način. Takođe je moguće da se reakcije, pomoću kojih se stvara cijanamid zemnoalkalija spo.e sa reakcijom prema ovom pronalasku. U tu svrhu zamenjuje se u poslednoj reakciji cijanamid zemnoalkalija materijama, koje pod uslovima reakcije mogu da stvaraju cijanamid zemnoalkalija, kao n. pr. CaO, CO i NH₃, koje kod oko 650° C reagiraju prema jednačini



Iz prednjega proizlazi, da je osigurano spravljanje visokoprocenčnih alkalijevih cijanida, puštanjem u reakciju cijanamida zemnoalkalija sa udljenikom i alkalijevim sulfidom i priključenom ekstrakcijom, samo ako se vodi računa o tome, da je prisutan suvišak jedinjenja zemnoalkalija, koja sa alkalijevim sulfidima (kao na pr. CaCO_3 , CaF_2 ili CaC_2) mogu da reaguju, pri čemu se taj suvišak, kao što je gore objašnjeno, može stvoriti na razne načine. Iz sopstvenih Clancy-jevih izveštaja vidi se, da on taj efekt niti je primetio, niti ga je opisao (uporedi amer. pat. spis 1112893, str. 3, red 36).

Primer 1.

Mešavina od 100 težinskih delova crnog kalcijevog cijanamida, koji je slobodan od kalcijevog karbonata, ali sadrži oko 60% CaNCN , oko 20% CaO , oko 10% ugljenika i 10% druge nečistoće; od 70 tež. delova natrijevog sulfida i 16 tež. delova antracita, zagreva se na 700°C. Posle reakcije dodaje se masi jedno izvesno vreme, pri istoj temperaturi, gasna mešavina ugljenog oksida i vodonika, koja sadrži 90 volumskih procenata CO i 5 vol. proc. H_2 . Ekstrakcijom tako dobivenog sirovog produkta, koji sadrži cijanide, sa tečnim amonijakom ili mešavinom tečnog amonijaka i trgovačkog alkohola i otparavanjem amonijaka po ekstrakciji, dobiva se visokoprocenčni natrijev cijanid, koji je slobodan od alkalijevog sulfida i ima čistoću od 96—98% NaCN .

Primer 2.

50 kg belog kalcijevog cijanamida, koji ima oko 65% CaNCN i 15% CaCO_3 pomeša se sa 35 kg natrijevog sulfida i 7.5 kg. antracita. Tako dobivena mešavina se zatim briketiše i zagreva u jednoj azotnoj atmosferi na 900°C, čime se proizvodi željena reakcija. Po završetku reakcije, dobije se 87.5 kg. sirovog produkta, koji sadrži osim kalcijevog sulfida i natrijevog karbonata oko 40% natrijevog cijanida. Po ekstrakciji toga produkta sa metilalkoholom ili etilalkoholom od 96% i po otparavanju rastvornog sredstva, dobiva se visoko procenčni natrijev cijanid, koji sadrži oko 96—98% NaCN , a slobodan je od sulfida.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje visokoprocenčnog alkalijevog cijanida, slobodnog

od sulfida i flora, pri kome se pretvara jedan cijanamid zemnoalkalija zagrevanjem na temperaturu iznad 500°C sa jednim alkalijevim sulfidom i materijalom koji snabdeva ugljenikom, naznačen time, što se upotrebljuje suvišak jedinjenja zemnoalkalija, koja mogu na reakcionoj temperaturi da reaguju sa alkalijevim sulfidom.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se reakcioni produkt ekstrahuje sa nekim bezvodnim rastvornim sredstvom, od koga se alkalijev cijanid odvaja.

3. Postupak prema zahtevu 1 naznačen time, što je polrebni suvišak jedinjenja zemnoalkalija, koje može da reagira sa alkalijevim sulfidom, predviđen upotrebom manje količine alkalijevog sulfida od količine cijanamida, koja odgovara sirovom materijalu.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se cijanamid zemnoalkalija u sirovom materijalu zamenjuje materijama, koje pod uslovima reakcije mogu da stvaraju cijanamid zemnoalkalija.

5. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je materijal, koji snabdeva proces ugljenikom, materijal koji sadrži čvrsti ugljenik.

6. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se materijal, koji snabdeva ugljenikom sastoji od ugljenog oksida.

7. Postupak prema zahtevu 1—6, naznačen time, što se u reakcionu mešavinu za vreme ili posle reakcije dodaje gas, koji sadrži ugljeni oksid.

8. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što gas, koji sadrži ugljeni monoksid, takođe sadrži i ugljeni dioksid.

9. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što gas koji sadrži ugljeni oksid, takođe sadrži i amonijak.

10. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što gas koji sadrži ugljeni monoksid, takođe sadrži i ugljenovodnika.

11. Postupak prema zahtevu 2—10, naznačen time, što se dobiva visokoprocenčni cijanid pomoću priključnog ekstrahiranja krajnjeg produkta reakcije sa jednom mešavinom rastvornih sredstava i što se alkalijev cijanid po otparavanju jednog od tih rastvornih sredstava iz ekstrakta, ostavlja da kristališe.

12. Postupak prema zahtevu 11, naznačen time, što se upotrebljava mešavina bezvodnog amonijaka i trgovačkog alkohola, kao n. pr. etilalkohola ili metilalkohola.

13. Postupak za spravljanje visokoprocenčnog alkalijevog cijanida, slobodnog

od hlora i sulfida, naznačen lime, što obuhvata zagrevanje „belog“ kalcijevo cijanamida na temperaturi iznad 500°C sa alkalijevim sulfidom i materijalom koji snabdeva ugljenikom i priključno ekstrahiranje sa bezvodnim rastvornim sredstvom kao n. pr. sa tečnim amonijakom ili trgovačkim alkoholom, od koga se al-

kalijev cianid odvaja.

14. Postupak prema zahtevu 13, naznačen lime, što je bezvodno rastvorno sredstvo mešavina tečnog amonijaka i trgovačkog alkohola i što se alkalijev cianid odvaja u kristalnom stanju iz ekstrakta olparavanjem amonijaka.
