

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 116406

Int. Cl. C 08 b 5/16 Kl. 78c-7

Patentsøknad nr. 170.313 Inngitt 28.X 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 17.III 1969

Prioritet begjært fra: 5.XI 1966 Tyskland,
nr. N 29.454

Nitrochemie Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
8361 Aschau - Krs. Mühldorf am Inn, Tyskland.

Oppfinnere: Wolfgang Bartek, 8261 Zangberg ü/Mühldorf, Palmberg,
Helmuth Nolte, 8264 Waldkraiburg, Berliner Strasse 6,
Alex Dellmeier, 85 Nürnberg, Glogauerstrasse 9,
Friedrich Stecher, Krs. Mühldorf/Obb., Tyskland.

Fullmektig: Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte for gjenvinning av avfallssyre ved fremstillingen
av nitrocellulose.

I nitrocellulose-fremstillingsteknikken har man i mange år beskjeftiget seg med gjenvinningen av avfallssyre (syre som henger ved cellulosen), da denne særlig på grunn av sitt innhold av salpetersyre utgjør en vesentlig verdi. Oppfinnelsens gjenstand er derfor en fremgangsmåte for gjenvinning av avfallssyren, ved hvilken det på den ene side ikke inntreffer en denitrering av den fremstilte nitrocellulose, mens på den annen side det oppnåes en syre med en så stor konsentrasjon at opparbeidelsen av denne er økonomisk lønnsom.

Av de tallrike inntil nu kjente forslag av denne type kan først nevnes Thomson-metoden (tysk patent nr. 172.499), hvor det helles vann over det nitrerte materiale i reaksjonskaret, slik at det ved langsomt utløp inntreffer en fortrenkning av den vedhengende

39b¹-5/16

syre.

Ifølge en annen fremgangsmåte (tysk patent nr. 200 292) benytter man svovelsyre til fortrenkning av den vedhengende syre, idet svovelsyre blir sprøytet inn i den løpende sentrifuge og så blir vasket ut med vann.

Et annet forslag består i å unngå den opptredende nøytralisasjonsvarme og en dermed utløst denitrering ved innsprøytning av svovelsyre med den samme konsentrasjon som avfallssyrens.

Ifølge U.S.patent nr. 2.403.493 benytter man til utvasking av den største del av avfallssyren en fortynnet blandingsyre med en konsentrasjon på 10-25%. Fra vaskevannet blir så salpetersyren gjenvunnet ved avdestillering.

Det tyske patent nr. 876.978 foreslår at etter vidtgående fjerning av nitreringssyrene blir reaksjonsgodset utvasket med syreblandinger av egnet, trinnvis stigende vanninnhold og til slutt med rent vann.

Fremgangsmåten i de tyske patenter nr. 820 108 og nr. 971 418 beror også på det samme prinsipp. Herved blir avfallssyren fjernet og gjenvunnet ved utvasking med syrer, hvis konsentrasjon i hvert trinn er mindre enn i det forangående.

Praktisk talt det samme prinsipp blir beskrevet i U.S. patent nr. 2.776.944.

I det tyske patent nr. 1 019 228 blir det beskrevet en fullmantel-snekkesentrifuge, i hvilken nitrocellulose med vedhengende nitreringssyre blir sentrifugert kontinuerlig og i motstrøm fortrenget med vann. Den utsentrifugerte og den fortrengte syre blir fanget opp som adskilte fraksjoner, og nitrocellulosen fuktet med vann blir tatt ut.

Ifølge det tyske patent nr. 1 076 541 blir avfallssyren i en slaggsentrifuge fortrenget ved hjelp av de ved sentrifugeringen oppstående, tåkeformede, vannholdige syredamper, idet mengden av spyledamper er innstilt slik at konsentrasjonen av den utsentrifugerte nitreringssyre ikke blir vesentlig mindre og syreinnholdet i den utsentrifugerte nitrocellulose blir minst mulig.

Ifølge tysk utlegningsskrift 1 209 471 legges det fortrengte vann i sentrifugen i form av tynn is med vesentlig sjikttykkelse på nitrocellulosen fuktet med avfallssyre.

Alle foranstående nevnte fremgangsmåter fører tilbake på fortrenkning av avfallssyren ved hjelp av innsprøytning av vaskesyre på det i den løpende sentrifuge på forhånd avsyrede, kom-

pakte nitrerte materiale. Den gjenvunnede avfallssyre får man ved disse fremgangsmåter vanligvis i så lave konsentrasjoner at opparbeidelsen av disse medfører store energikostnader. Dessuten er det nødvendig med store apparative og reguleringstekniske oppbygninger.

Dessuten er det blitt foreslått å vaske den sentrifugerte nitrocellulose i motstrøm med langsomt synkende syrekonsentrasjon. Imidlertid er det herved vanskelig å unngå denitrerende betingelser, så man får et ujevnt nitrert produkt.

Ifølge foreliggende oppfinnelse blir det nu foreslått en fremgangsmåte for gjenvinning av den ved nitrocellulosefremstillingen opptredende avfallssyre ved oppslemming av den utsentrifugerte nitrocellulose i en vandig syreblanding og derpå følgende oppdeling, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at oppslemmingen blir foretatt i en turbulent strøm av en syreblanding med en konsentrasjon på 30-45%, og pulpen deretter blir tilført til en flerdelte slag-sentrifuge i hvis første sone det blir innsprøytet en syreblanding av en slik mengde og konsentrasjon at det utstrømmende sure vann har en syrekonsentrasjon på 30-50%, og i den annen sone blir det innsprøytet vann i en slik mengde at syrekonsentrasjonen i det utstrømmende sure vann er på 10-15%. Ifølge et videre kjennetegn har det vist seg fordelaktig hvis det sure vann som kommer fra den første sone i slag-sentrifugen med en konsentrasjon på 30-50%, delvis blir benyttet til gjenvinning av salpetersyre og svovelsyre ved destillasjon, og delvis blir tilbakeført som vaskevann i kretsløpet. Fremgangsmåtens forløp er skjematisk fremstilt på tegningen.

Den fra sentrifugen 1 utkommende og vidtgående på forhånd avsyrede nitrocellulose blir i konusen 1a oppdelt ved hjelp av en fra alle sider på nitrocellulosen innvirkende turbulent strøm av surt vann. Den nitrocellulose som er steget opp i det sure vann, blir så tilført beholderen 2 og fra denne over pumpen 9 til doseringskaret 3, som er utstyrt med et overløp til beholderen 2. Fra doseringskaret 3 strømmes den sure nitrocellulose-pulpen med 30-45% syreinnhold til en slag-sentrifuge 4, hvorhos det i den første sone blir påsprøytet surt vann fra beholderen 6, idet det sure vann etterhvert får en større syrekonsentrasjon. Det utstrømmende sure filtratvann fra sone 1 konsentreres etterhvert til 30-45% og blir alt etter behov delvis tilført over separatoren 11 til samlebehol-

deren 13 og destillasjonen. I den andre sone i slag-sentrifugen 4 blir nitrocellulosen som nu bare inneholder en liten mengde surt vann, vasket med rent vann, idet mengden av rent vann er slik innstilt at det utstrømmende sure vann fra beholderen 6 holder en syrekonsentrasjon på 15%. Det sure vann som kommer inn i beholderene 5 og 6, blir sluppet ut i beholderen 10 i mengder som forholder seg slik at syrekonsentrasjonen i det sure vann der beløper seg til 30-45%. Dette sure vann blir over kjøleren 12 ledet til delen la som vaskevann. Den etter bortslyngingen i sentrifugen 4 nesten syrefrie nitrocellulose blir over beholderen 7 ført til stabilisering.

Med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det bli gjen-
vunnet inntil 80% av avfallssyren. Kvaliteten av den oppnådde nitrocellulose er meget god. Det ble spesielt undersøkt om det på grunn av det sure vaskevannet inntreer en denitrering av nitrocellulosen. Inngående forsøk har bevist at dette ikke er tilfelle. På grunn av den raske og intensive fortynnelse med vaskesyrene opptreer ingen henholdsvis ubetydelige og kvalitativt uvesentlige denitreringer.

Det viste seg at en på denne måte på forhånd avsyret nitrocellulose kunne bli lagret uten denitreringseffekter inntil 1/2 time i surt vann med syrekonsentrasjoner på 30-45%, noe som fremgår av etterfølgende tabell.

Sur nitrocellulose lagret 1/2 time i:	N-innhold (sur)	Innhold etter 4 timers sur koking	Innhold etter 4 timers nøytral koking
	%	%	%
1a vann	12.32	12.26	12.32
1b 30%-ig syre	12.21	12.23	12.21
2a vann	12.37	12.29	12.24
2b 40%-ig syre	12.26	12.26	12.17
3a vann	12.36	12.29	12.27
3b 45%-ig syre	12.24	12.23	12.18
4a vann	12.38	12.40	12.34
4b 50%-ig syre	12.04	12.04	12.00

I alle tilfelle viste de i det kritiske løsningsmiddel butylacetat fremstilte løsninger en god gjennomnitring.

Den gode kvalitet for nitrocellulose, den store gjen-
vinning, såvel som den enkle apparatur og arbeidsmåte uten kompli-

serte styringsorganer utgjør et teknisk fremskritt i forhold til de tidligere kjente fremgangsmåter.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte for gjenvinning av den ved nitrocellulosefremstilling opptredende avfallssyre ved oppslemming av utsentrifugert nitrocellulose i en vandig syreblanding og derpå følgende oppdeling, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppslemmingen blir foretatt i en turbulent strøm av en syreblanding med en konsentrasjon på 30-45%, og at pulpen deretter blir tilført en flerdelt slag-sentrifuge, i hvis første sone det blir innsprøytet en syreblanding av en slik mengde og konsentrasjon at det utstrømmende sure vann får en syrekonsentrasjon på 30-50%, og i den andre sone blir det sprøytet inn vann i en slik mengde at syrekonsentrasjonen i det utstrømmende sure vann er 10-15%.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fra den første sone i slagsentrifugen utkommende sure vann med en syrekonsentrasjon på 30-50% delvis benyttes til gjenvinning av salpetersyre og svovelsyre ved destillasjon, og delvis føres tilbake til kretsløpet som vaskevann.

Anførte publikasjoner: -

116406

