

24 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY


 Ministerstwa
 Pracy i Opieki Społecznej

Cote 53/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 420.

Kl. 12 o 11.

 M a x E n d e r l i,
 Oestrich (Niemcy).
Sposób otrzymywania mrówczanów.

Zgłoszono: 19 czerwca 1920 r.

Udzielono: 9 sierpnia 1924 r.

 Pierwszeństwo: 3 marca 1919 r. dla zastrz. 1, 2 i 3,
 4 marca 1919 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Znanem jest otrzymywanie mrówczanu sodowego w ten sposób, że siarczan sodu w roztworze wodnym, zmieszany z równoważną ilością mleka wapiennego, traktuje się w stanie przegrzanym tlenkiem węgla. Dalej wiadomo, że roztwory alkaliczne tem chciwiej pochłaniają tlenek węgla, im wyższą jest prężność ich pary, to znaczy im bardziej rozcieńczone są w znaczeniu technicznym. Teoretycznie więc musiałaby aktywność reakcji osiągnąć najwyższy stopień u roztworów, których prężność pary zbliża się do prężności pary czystej wody. W technice jednak nie mogły być brane pod uwagę roztwory tak rozcieńczone, chociażby już z powodu wysokich kosztów wyparowywania.

Niżej podany sposób umożliwia przetwarzanie silnie rozcieńczonych ługów

siarczanowych przy bezpośrednim otrzymywaniu stężonych ługów mrówczanowych. Zupełnie niespodziewanie wytworzony podczas reakcji mrówczan nie przeszkadza tu zdolności reakcyjnej roztworów, pomimo wywołanego przez to podwyższenia koncentracji i związanego z tem zmniejszenia prężności pary. W celu przeprowadzenia reakcji można posiłkować się, jak stwierdzono, regulatorem stężenia. Taki regulator odnaleziono w nieznanym dotychczas zasadowym siarczanie sodowo-wapniowym o przybliżonym składzie $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2$, który otrzymuje się przez ogrzanie w wodzie siarczanu sodowego, siarczanu wapniowego i zasad lub związków mogących tworzyć te ciała. Ciało to posiada tę własność, że, w obecności stałego wapna gryzącego i stałego siarczanu sodu, utrzymuje stale, auto-

matycznie stężenie siarczanu na niskim, sprzyjającym reakcji poziomie, który wa-
ha się jeszcze zależnie od temperatury
i dla 170°, np., wynosi 7%.

W celu wykonania sposobu postępuje się, np., tak, że 100 cz. wag. zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego z 10 cz. wag. wapna i 1 cz. wag. siarczanu wapniowego w 250 cz. wody, traktuje się tlenkiem węgla przy 160—170°, w przyrządzie rozdzielczym, np., w naczyniu z mieszadłem. Dzięki obecności tych ciał stałych, rozpuszczalność zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego, już sama przez się ograniczona (przerachowana na siarczan sodu), obniża się znacznie, co, zgodnie z poprzednio opisanem, jest szczególnie korzystne dla tworzenia się mrówczanu. Pod działaniem tlenu węgla na ten roztwór tworzy się mrówczan sodu, w miarę jednak jak roztwór skutkiem tego staje się uboższy w siarczan sodu, rozpuszcza się nowe, stale, obecne, zasadowe połączenie siarczanowe i dopełnia roztwór stale do koncentracji początkowej, w naszym więc przykładzie do 7%. Stały zasadowy związek siarczanowy przedstawia zapas zasady zdolnej do reakcji, która może być całkowicie przeprowadzona w mrówczan, i koncentracja mrówczanu możliwa do osiągnięcia zależy jest tylko od obecnego zapasu stałego zasadowego mrówczanu sodowo-wapniowego, który łatwo może być dopełniany, np. z naczynia dołączonego bezpośrednio do naczynia reakcyjnego. W ten sposób daje się proces przeprowadzić gładko i bez przerwy.

Można również mrówczan, podług wynalazku, otrzymać w ten sposób, że pozwala się tworzyć zasadowemu siarczanowi sodowo-wapniowemu w naczyniu reakcyjnym, tak, iż, np., 100 cz. wag. siarczanu sodu, 66 cz. wag. siarczanu wapnia i 40 cz. wag. wapna w 500 cz. wody

ogrzewa się w autoklawie i następnie do tej mieszaniny wtłacza tlenek węgla.

Zamiast tego, aby siarczan wapnia, potrzebny do tworzenia zasadowego siarczanu, dodawać z zewnątrz, można również postępować w ten sposób, że wytwarza go się całkowicie lub częściowo w samym roztworze, np. tak, że wychodzi się z 85 kg siarczanu sodu, 34 kg wapna i np. 5 kg siarczanu wapnia w 500 litrach wody i na tę mieszaninę działa się tlenkiem węgla, przyczem tworzy się w znany sposób siarczan wapnia.

Dalsze rozwinięcie wynalazku polega na tem, że działa się tlenkiem węgla na siarczan sodu zmieszany z wodorotlenkiem ziem alkalicznych w wodzie, w ten sposób, żeby stężenie siarczanu sodu w naczyniu reakcyjnym było utrzymywane poniżej koncentracji nasycenia zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego, przyczem należy baczyć na uzupełnianie zużytego siarczanu. Sposób ten może być urzeczywistniony, np., tak, że działa się tlenkiem węgla na mieszaninę, np., 5 — 6% roztworu siarczanu sodu z wielokrotnie równoważną ilością wodorotlenku ziem alkalicznych, a uzupełnienie zużywanego przez reakcję siarczanu uskutecznia się przez odpowiednie dodawanie stężonego roztworu siarczanu sodu lub stałej soli. Zamiast siarczanu można stosować ciała, które takowy zawierają lub tworzyć mogą, np. siarczan wapniowy lub zasadowy siarczan wapniowo-sodowy. Zamiast tego żeby potrzebny wodorotlenek ziem alkalicznych utrzymywać w zapasie w naczyniu reakcyjnym, można go również doprowadzać i podczas przebiegu procesu, szczególnie zaś także i w mieszaninie z doprowadzonym do naczynia reakcyjnego siarczanem lub składnikami wytwarzającymi tenże.

Przykład.

Poddaje się działaniu tlenu węgla przy 160°—170° roztwór siarczanu sodu,

np. 5%, z 3—4-krotnie równoważną ilością wapna. W miarę tego jak dokonywuje się przemiana, uzupełnia się znowu siarczan sodu, np., przez dodanie do naczynia reakcyjnego stałej soli, albo wodnego silnie skoncentrowanego roztworu lub zawiesiny, przyczem stale trzeba uważać, aby stężenie siarczanu w mieszaninie nie przekraczało optimum sprzyjającego reakcji, jak w tym wypadku 5—6%.

W porównaniu z początkowo opisanym sposobem otrzymywania mrówczanów z zasadowego siarczanu sodowo-potasowego, przytoczony sposób przedstawia korzyść dalszego obniżenia stężenia siarczanu w dowolnych granicach, aż do największego technicznego rozcieńczenia. Przez to może być podniesiona szybkość reakcji, w porównaniu z poprzednim sposobem, o 15%, podczas gdy w porównaniu ze znanymi sposobami, przy których otrzymuje się mrówczan sodowy przez działanie tlenku węgla na siarczan sodu zmieszany z równoważną ilością mleka wapiennego, może być otrzymane zwiększenie szybkości reakcji o 50% i więcej. Oprócz tego ten sposób wykonania przedstawia jeszcze tę szczególną korzyść, że przemiana sodu z siarczanu na mrówczan odbywa się ilościowo.

Stwierdzenie tego, że mrówczan sodu praktycznie nie wpływa na zdolność reakcyjną roztworu, umożliwia wreszcie i zastosowanie słabych ługów mrówczanowych, np. wody od przemywania, zamiast czystej wody, które następnie wzbogacone utworzonym mrówczanem są przeprowadzane w roztwory stężone.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania mrówczanu sodowego przez działanie tlenku węgla na siarczan sodowy w obecności wodorotlenku ziem alkalicznych i wody, tem znamienny, że działa się roztworami sil-

nie rozcieńczonemi, których stężenie reguluje się przez baczenie na ciągłą obecność stałego zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego, stałego wapna gryzącego i stałego siarczanu wapnia.

2. Sposób postępowania według zastrz. 1, tem znamienny, że powstający w roztworze podczas reakcji siarczan wapniowy używa się do dalszego tworzenia zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego.

3. Sposób postępowania według zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że siarczan zasadowy wytwarza się w naczyniu przyłączonem do naczynia reakcyjnego i przeprowadza się z tego naczynia do naczynia służącego do wytwarzania mrówczanu.

4. Odmiana sposobu postępowania według zastrz. 1—4, tem znamienna, że siarczan sodu w obecności wodorotlenku ziem alkalicznych i wody stosuje się w takiej mierze, żeby pracować poniżej stężenia nasycenia zasadowego siarczanu sodowo-wapniowego, przyczem daje się baczenie na uzupełnianie zużytego siarczanu przez celowe doprowadzanie, w postaci stężonej, siarczanu lub ciał, które takowy zawierają lub mogą go wytwarzać, podczas gdy potrzebny wodorotlenek ziem alkalicznych albo trzymany jest w zapasie w naczyniu reakcyjnem, albo też doprowadza się odpowiednio do zapotrzebowania, np., w mieszaninie z siarczanem.

5. Sposób postępowania według zastrz. 1—4, tem znamienny, że mrówczan w celu wzbogacenia ługu, pozostawia się przez czas dłuższy w zetknięciu ze stałemi i gazowemi produktami reakcji.

6. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 1—5, tem znamienna, że zamiast wody stosuje się roztwory mrówczanu.

Max Enderli.

Zastępca: Cz. Racyński,
rzecznik patentowy.