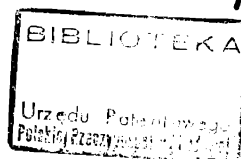


25 października 1932 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1C 1/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16553.

Kl. ~~12 k 7~~

12 k, 1/24

Daniel Vorländer
(Halle n. Saale, Niemcy)
i Albert Lainau
(Halle n. Saale, Niemcy).

Sposób otrzymywania siarczynu amonowego.

Zgłoszono 18 lipca 1930 r.

Udzielono 13 czerwca 1932 r.

Pierwszeństwo: 21 sierpnia 1929 r. (Niemcy).

Wśród rozmaitych soli metalów przyspieszających lub działających katalitycznie na szybkość utleniania siarczynu amonowego na siarczan amonu pod działaniem powietrza lub gazów, zawierających tlen, nie znano dotychczas i nie użytkowano specjalnego działania kompleksów soli kobaltowych. W roztworze kwaśnym, a nawet w roztworze kwasu węglowego, zgodnie ze wskazówkami, spotykanymi w literaturze, sole kobaltowe przy utlenianiu siarczynu amonowego działają słabo, zaś, zgodnie z innymi wskazówkami, w roztworze amoniakalnym sole te nie wykazują zupełnie aktywności. A znowu, zgodnie z innymi ba-

daniami nad utlenianiem siarczynów alkaliów, stosuje się związki kobaltu tylko w postaci trudno rozpuszczalnych tlenków lub wodorotlenków, względnie soli zasadowych.

Obecnie spostrzeżono, że brązowe lub żółto-brązowe rozpuszczalne siarczyny aminokobaltowe wpływają bardzo silnie na utlenianie tlenem siarczynu amonowego. Katalityczne działanie tych soli jest tem bardziej niespodziewane, że znane dotychczas siarczyny amino-kobaltowe są bardzo odporne na działanie kwasu siarkawego oraz tlenu. Omawiane siarczyny amino-kobaltowe przejawiają specyficzne działanie,

a występujące w nich domieszki, jak np. sole żelaza, manganu, niklu, alkaliów lub wapniowców oraz kwas arsenowy wywierają słabe działanie, o ile ilość tych ciał obcych w stosunku do ilości siarczynu amonowego i kobaltu jest mała. Podczas reakcji nie wytwarzają się szkodliwe tiosiarczany siarczyny, wielosiarczki ani wielotioniany. Wynalazek niniejszy umożliwia wiązanie dwutlenku siarki nie tylko z gazów, bogatych w ten związek, lecz także z mniej stężonych gazów prażenia rud siarczokowych, z odlocin, bogatych w dwutlenek węgla, oraz z gazów dymowych, zawierających dwutlenek siarki i uchodzących bezużytecznie. Wiązanie to uskutecznia się za pomocą siarczynów amino-kobaltowych, powietrza i amonjaku. Dalej, wynalazek pozwala na ilościowe usuwanie tlenu z powietrza w zwykłej temperaturze oraz osobne zużytkowanie tego tlenu i azotu.

Należy zaznaczyć, że kobalt po skończonym utlenianiu łatwo daje się oddzielić od wytworzonego siarczanu amonowego. Proces, według wynalazku można prowadzić, jak niżej. Niewielką ilość kobaltu, potrzebną do podtrzymania utleniania, wytrąca się siarkowodorem lub siarczkiem amonu w postaci siarczku kobaltu, z otrzymanego roztworu siarczku amonowego oddziela się siarczek kobaltu od roztworu i utlenia powietrzem, ozonem, nadtlenkiem wodoru lub elektrolitycznie w zawiesinie amonjakałnej, obojętnej lub kwaśnej, poczem rozpuszcza się i, doprowadzając amonjak, dwutlenek siarki i tlen, stosuje się ponownie w procesie kołowym do otrzymywania siarczanu amonowego. Również przez krystalizację z wody krystaliczny siarczan amonowy daje się uwolnić od przylegających soli kobaltu, zaś ługi macierzyste, zawierające kobalt, doprowadza się zpowrotem do procesu utleniania siarczynu amonowego.

Przykład I. Pomieszczenie reakcyjne, mogące się składać z kilku, umieszczonych

jedna nad drugą i wypełnionych ciałami rozprzewadzającymi, komór, połączonych ze sobą rurami odpływowymi i dopływowymi, zrasza się krążącym wodnym roztworem siarczanu kobaltu o stężeniu $6 \cdot 10^{-4}$ do $6 \cdot 10^{-5}$ g-molów i 0,1 g-mol amonjaku w litrze, zaś powietrze, dwutlenek siarki i amonjak prowadzi się w przeciwnym kierunku tego roztworu. Azot i gazy szlachetne z powietrza, uwolnione od tlenu, uchodzą. Tlen powietrza sam (bez dwutlenku siarki) przetwarza amonjakałny roztwór kobaltu na niebiesko-fioletowy roztwór soli kobaltowo-amonowej, zaś z dwutlenkiem siarki zabarwienie zmienia się na żółto-brązowe skutkiem wytwarzania się roztworu sprężonej soli w postaci siarczynu amino-kobaltowego, niezawierającego jonów kobaltowych (dających się wytrącać siarczkiem amonu w postaci siarczku kobaltowego). Do tego brązowego katalitycznie wysoko aktywnego roztworu, dającego się otrzymywać zarówno ze soli kobaltowej, jak również przez dodanie jakiegoś znanego brązowego związku siarczyno-kobaltowego (np. $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) doprowadza się tlen, dwutlenek siarki i amonjak w takiej ilości, żeby roztwór zachował odczyn alkaliczny (P_H około 8 do 9). Skoro roztwór, ogrzany ciepłem reakcji, zacznie wydzielać stały siarczan amonu, pozostawia się go do krystalizacji. Krystaliczny siarczan amonu, oddzielony od ługu pokrystalicznego, po jednorazowym pokryciu niewielką ilością zimnej wody i po wysuszeniu zawierał 0,006% kobaltu. Zapomocą przekrystalizowania sól tę można całkowicie uwolnić zarówno od siarczynu amino-kobaltowego, jak i od soli kobaltowo-kobaltowej. Ługi pokrystaliczne łączy się z wodą od przemywania, w razie potrzeby, stęży się otrzymany roztwór i wprowadza ponownie do obiegu zraszania w komorach, gdzie odbywa się reakcja z amonjakiem, dwutlenkiem siarki i powietrzem.

Dzięki strąceniu kobaltu w postaci

siarczku, oddzieleniu przez dekantację roztworu siarczanu amonowego i utlenieniu tlenem powietrza siarczku kobaltu w cieplej amonjakalnej zawieszynie, oddzielanie soli kobaltu od siarczanu amonowego przez krystalizację staje się zbyteczne.

Jeżeli do zraszania stosować węglan amonu zamiast amonjaku, to osiąga się korzyść, polegającą na tem, że stężenie jonów amonowych, względnie amonjaku, w roztworze można, w razie potrzeby, zwiększyć na początku zraszania zapomocą wprowadzania stałego węglanu amonowego, jak również i na tem, że ilość amonjaku, porywanego przez azot powietrza, zmniejsza się.

Przykład II. Stały siarczyn amonu zwilża się wodnym roztworem soli amino-kobaltowej i przepuszcza się tlen powietrza przez rozrobioną na papkę sól, mieszaną zapomocą mieszań. Po skończonem utlenianiu siarczan amonu uwalnia się od kobaltu i oczyszcza, jak w przykładzie I.

Przykład III. Miesza się roztwór siarczynu amino-kobaltowego z solami żelaza, manganu, niklu, ceru, wanadu lub innemi solami mineralnemi, względnie z ich mieszaninami i postępuje się dalej, jak w przykładzie I i II.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania siarczanu amonowego przez utlenienie siarczynu amonowego powietrzem lub gazami, zawierającymi tlen, z dodatkiem katalizatora, znamienny tem, że jako katalizator stosuje się siarczyn amino-kobaltowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się mieszaninę siarczynu amino-kobaltowego z innemi solami mineralnemi.

3. Sposób, według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się węglanu amonowego w postaci stałej lub rozpuszczonej.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tem, że wytworzony siarczan amonu oddziela się od soli kobaltowej i tę ostatnią wprowadza się zpowrotem do kobaltowego procesu utleniania siarczynu amonowego.

Daniel Vorländer.

Albert Lainau.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.