

Warszawa, 15 października 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 16 17/92

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27133.

Kl. 12 i, 25.

12 i, 17/92

Cellulose Patents (International) Ltd.
(Manchester, Wielka Brytania).

Sposób odzyskiwania odpadowego kwasu siarkowego.

Zgłoszono 12 stycznia 1937 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 stycznia 1936 r. (Niderlandy).

Regenerowanie odpadowego lub zanieczyszczonego kwasu siarkowego posiada doniosłe znaczenie w przemyśle pergaminowym i w przemyśle jedwabiu sztucznego.

W przemyśle jedwabiu sztucznego przy przędzeniu roztworów celulozy do kwasu siarkowego odzyskiwanie tego kwasu z roztworu przedzalniczego posiada znaczenie doniosłe.

Odzyskiwanie to jest czynnikiem doniosłym, gdyż kwas siarkowy znajduje się w roztworze przedzalniczym w postaci stężonej (mianowicie jego stężenie jest stale wyższe od 50%). Rozcieńczony kwas siarkowy kąpieli przedzalniczej zawiera za-

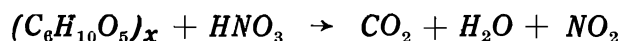
nieczyszczenia, jak hemicelulozę, które, gdyby ich nie usuwać, gromadziłyby się w kwasie siarkowym.

Proponowano już liczne sposoby uwalniania kwasu siarkowego od produktów organicznych. Według patentu amerykańskiego nr 1 457 030 i angielskiego nr 361 509 kwas siarkowy stęża się dopóty, aż wytworzy się węgiel w postaci sol; następnie rozcieńcza się, wskutek czego sol tworzy kłaczki. Przez odsączenie otrzymuje się czysty kwas siarkowy, który należy stężyć ponownie.

Inny sposób polega na tym, że składniki organiczne utlenia się środkami utleniającymi. Na przykład, według patentu an-

gielskiego nr 441 452 kwas siarkowy ogrzewa się lub odparowuje tak dalece, iż wytwarza się węgiel, po czym w celu utlenienia dodaje się kwasu azotowego. Tak samo postępuje się według patentu niemieckiego nr 551 165, przy czym jednak wytwarzający się węgiel utlenia się braunsztynem. Natomiast według patentu angielskiego nr 387 569 kwasu azotowego dodaje się do zanieczyszczonego kwasu siarkowego przed rozpoczęciem odparowywania, a więc przed utworzeniem się węgla.

Według wynalazku również stosuje się najkorzystniej kwas azotowy, gdyż stanowi on produkt, który nie trudno jest usunąć, chociaż można stosować również i inne środki utleniające.



Ponieważ kwas azotowy jest daleko mocniejszym środkiem utleniającym, niż kwas siarkowy, do reakcji powyższej stosuje się wyłącznie kwas azotowy.

Pierwszy ze wspomnianych sposobów, a mianowicie utlenianie węgla już po jego wytworzeniu się, wykazuje tę znaczną korzyść, iż przy zwęglaniu utlenianie już zostało w większej części dokonane za pomocą kwasu siarkowego i trzeba tylko je dokończyć za pomocą kwasu azotowego. Sposób ten natomiast wykazuje tę niedogodność, iż utlenianie koloidalnych produktów zwęglania odbywa się tylko na powierzchni cząsteczek. Reakcja przebiega znacznie powolniej, niż przy bezpośrednim utlenianiu hemicelulozy, wskutek czego trzeba stosować duże stężenie kwasu azotowego.

Drugi sposób, a mianowicie dodawanie kwasu azotowego przed stężaniem, wykazuje tę zaletę, iż produkty odpadkowe utleniają się łatwo, posiada natomiast tę niedogodność, iż do utleniania trzeba stosować wyłącznie znacznie droższy kwas azotowy.

Według wynalazku można jednak sto-

Przy zastosowaniu sposobu według patentu angielskiego nr 441 452 i niemieckiego nr 551 165 do dostatecznie szybkiego utlenienia węgla wymagane jest stosunkowo duże stężenie kwasu azotowego. Po zakończeniu stężania nadmiar kwasu azotowego trzeba oddzielić od kwasu siarkowego. Sposób ten jest niedogodny pod względem gospodarczym.

Natychmiastowe utlenienie produktów organicznych kwasem azotowym przed rozpoczęciem zwęglania, jak to stosuje się w sposobie według patentu angielskiego nr 387 569, wymaga również stosunkowo dużych ilości kwasu azotowego, jak to wynika z równania

sować drogę pośrednią, przy czym unika się obydwóch niedogodności zachowując jednakże obie korzyści.

Sposób według wynalazku prowadzi się tak, iż z początku odparowuje się kwas odpadkowy bez dodatku kwasu azotowego, wskutek czego kwas siarkowy ujawnia swe działanie utleniające. Skoro tylko zacznie tworzyć się sol, co można rozpoznać po brunatnym zabarwieniu, dodaje się nieznaczną ilość kwasu azotowego, wskutek czego brunatne zabarwienie znika natychmiast; kwasu azotowego dodaje się dopóty, aż nastąpi odbarwienie solu. Według wynalazku produkty zwęglone utlenia się bezpośrednio przy ich powstawaniu.

Produkty zwęglone w tym stanie utleniają się tak szybko, iż

1. wystarczą już najmniejsze ilości kwasu azotowego,

2. węgiel utlenia się przed składnikami występującymi obok węgla.

Ten sposób postępowania jest korzystny z tego względu, iż do reakcji stosuje się możliwie małe ilości kwasu azotowego i unika się jego nadmiaru, który później trzeba

by usuwać z powrotem. Sposób niniejszy wykazuje ponadto tę zaletę, iż same produkty zwęglone spełniają zadanie wskaźnika, wskutek czego do ustalenia niezbędnej ilości dodawanego kwasu azotowego analiza nie jest potrzebna.

Jako przykład wykonania sposobu służy przykład podany poniżej, przy czym potrzeba zużyć tylko $\frac{1}{12}$ część ilości kwasu azotowego teoretycznie potrzebnej do utlenienia hemicelulozy.

Przykład. 1 000 litrów 15,1%-owego kwasu siarkowego, zawierającego w 100 cm³ 0,0840 g hemicelulozy, zużywa tylko 750 cm³ 68%-owego HNO_3 .

W ogóle stwierdzono, że przy stężeniu na wolnym powietrzu, t. j. pod ciśnieniem normalnym, zwęglanie rozpoczyna się, skoro stężenie kwasu siarkowego osiągnie w przybliżeniu 40% wagowych. Jeżeli stężanie prowadzi się w próżni, wówczas kwas siarkowy można stężyć w przybliżeniu do 60% wagowych bez występowania zwęgle-

nia, gdyż odparowywanie pod ciśnieniem zmniejszonym przebiega w temperaturze znacznie niższej. Jeśli przy odparowywaniu osiągnie się temperaturę około 75°C, wówczas zwęglanie następuje nawet w próżni.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób odzyskiwania odpadowego kwasu siarkowego przez ogrzewanie lub stężanie i dodawanie środków utleniających, np. kwasu azotowego, znamieny tym, że stopniowe dodawanie środka utleniającego rozpoczyna się w chwili, gdy zaczyna się wytwarzać sol węglowy, co można poznać po zbrunatnieniu roztworu.

Cellulose Patents
(International) Ltd.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.