

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31293

Kl. 12 i, 22

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania bezwodnego podsiarczynu sodowego

Zgłoszono 5 maja 1939

Udzielono 19 grudnia 1942

Pierwszeństwo: 10 maja 1938 (Niemcy)

Do przeróbki roztworów podsiarczynu na trwałe bezwodny podsiarczyn sodowy proponowano szereg sposobów. Sposoby te można podzielić na dwie grupy. Według jednej grupy wydziela się najpierw wodzian podsiarczynu sodowego, który następnie odwadnia się w osobnym zabiegu roboczym. Według drugiej grupy dąży się bezpośrednio do otrzymywania podsiarczynu bezwodnego. W tym celu proponowano mieszać sól kuchenną względnie ług sodowy albo alkohol ze stężonym roztworem podsiarczynu ogrzanym do temperatury powyżej 55°C albo też odparowywać całkowicie do sucha roztwór podsiarczynu przez doprowadzanie go kroplami na gorącą płytę względnie ogrzewać go w panwi, unikając powstawania gruzłów, albo wreszcie odparowywać

roztwór podsiarczynu z aniliną w temperaturach 60—65°C również całkowicie do sucha. Dotychczas zastosowanie w praktyce znalazły jedynie sposoby pierwszej grupy. Sposoby bezpośredniego otrzymywania podsiarczynu bezwodnego albo nie dają czystych produktów o dużej zawartości procentowej podsiarczynu stosowanych w handlu, albo też straty podsiarczynu są tak duże, że proces staje się nieekonomiczny.

Obecnie wykryto, że otrzymuje się bezpośrednio w jednym zabiegu roboczym bezwodny podsiarczyn sodowy, bardzo czysty i z bardzo dobrą wydajnością, jeżeli około 10—20%-owe roztwory podsiarczynu, otrzymywane w znanych procesach wytwarzania, odparowuje się w próżni w temperaturze leżącej powyżej temperatury

Cobb 17/10

przemiany, w obecności materiałów wysalających podsiarczyn sodowy, takich jak np. sól kuchenna, ług sodowy, wysoko wrzące alkohole rozpuszczalne w wodzie, takie jak gliceryna, glikol, jednochlorohydryna itd., przy czym bezpośrednio wydziela się bezwodny podsiarczyn sodowy, który następnie oddziela się od roztworu macierzystego, zawierające środek wysalający oraz zanieczyszczenia. Celowo postępuje się przy tym w ten sposób, że stężony roztwór środka wysalającego umieszcza się w wyparniku, do którego w miarę wyparowywania wody doprowadza się roztwór przeznaczony do odparowania, tak iż w wyparniku znajduje się zawsze zaledwie mała ilość podsiarczynu w roztworze. Temperatura, jaką należy utrzymywać, zależy od środka wysalającego. Tak więc np. w przypadku użycia soli kuchennej należy pracować powyżej 55°C, najlepiej między 58—60°C, natomiast przy zastosowaniu ługu sodowego już w temperaturach poniżej 50°C można utrzymywać bezwodny podsiarczyn sodowy. Sposób ten zapewnia w szczególności daleko posunięte wydzielanie bardzo czystego podsiarczynu nawet ze słabych roztworów, już np. z roztworów zawierających 100 g $Na_2S_2O_4$ w litrze.

Szczególne odmiany sposobu polega na tym, że odparowywanie przeprowadza się w obecności siarczanu sodowego, który może być obecny w roztworze przeznaczonym do odparowania albo którego można do tego roztworu dodać przed odparowywaniem, podczas niego albo po nim. Zabieg ten okazał się korzystny zwłaszcza wtedy, gdy w roztworze podsiarczynu znajdują się większe ilości siarczynu, co zachodzi zawsze zwłaszcza podczas elektrolitycznego procesu wytwarzania. Podczas gdy bez siarczynu otrzymuje się w tych przypadkach jedynie produkty o małej zawartości procentowej, zanieczyszczone siarczynem sodowym, albo też bardzo dużo podsiarczynu zostaje w roztworze macierzystym, to w

obecności siarczanu otrzymuje się produkt o dużej zawartości procentowej podsiarczynu sodowego przy bardzo daleko posuniętym wydzieleniu oraz małych stratach powodowanych przez rozkład.

Dalej okazało się celowym ochładzanie odparowanej masy przed oddzielaniem wydzielonego podsiarczynu sodowego do temperatury około 35°C. Udaje się wtedy jeszcze wydzielać znaczne ilości podsiarczynu z roztworu, podczas gdy jednocześnie rozpuszczalność siarczynu i siarczanu wzrastają w znany sposób. Nieoczekiwanie nie zachodzi tutaj wydzielanie się wodzianu względnie przekształcanie się w wodzian, pomimo że temperatura uwadniania, wynosząca 52°C, zostaje znacznie przekroczona.

Produkty otrzymywane sposobem niniejszym mają wszystkie postać piasku o ładnym wyglądzie. Można je suszyć w zwykły sposób i wykazują one dużą trwałość.

Przykład I. Do wyparnika próżniowego, ogrzewanego parą i wykonanego ze stali nierdzewnej, doprowadza się 4,5 litrów nasyconego roztworu soli kuchennej. Próżnię nastawia się w taki sposób, żeby ciecz, zawarta w wyparniku, miała temperaturę 58—60°C. Następnie w ciągu 11,5 minut wpuszcza się 17 litrów słabo zasadowego roztworu podsiarczynu sodowego, zawierającego w litrze 110 g $Na_2S_2O_4$ i przepuszczonego przez wyparnik wstępny, a następnie unikając przegrzewania tak się stęża, żeby po wprowadzeniu całej mieszaniny objętość jej wynosiła zaledwie około 4 litrów. Papkę krystaliczną przenosi się następnie jeszcze na gorąco na filtry, 85% podsiarczynu zawartego w roztworze otrzymuje się jako 97%-ową sól bezwodną, podczas gdy w roztworze macierzystym pozostaje jeszcze 9%.

Przykład II. Jeżeli w podobny sposób, jak w przykładzie I, będzie się odparowywało roztwór zawierający 160 g $Na_2S_2O_4$ w litrze, stosując jednak zamiast soli kuchennej 4 litry 20%-owego ługu sodowego

i temperaturę odparowywania obniży początkowo od 55°C do 48°C, to otrzymuje się 91,5% wyjściowego podsiarczynu w postaci 99%-owego podsiarczynu sodowego, podczas gdy 4,5% pozostaje w roztworze macierzystym.

Przykład III. 17 litrów słabo zasadowego roztworu zawierającego 120 g $Na_2S_2O_4$ oraz 94,5 g Na_2SO_3 w litrze odparowuje się jak w przykładzie I stosując 3 litry nasyconego roztworu soli kuchennej i 1 litr wody tak, iż po skończonym odparowywaniu objętość mieszaniny wynosi 7 — 7,5 litrów. 75% podsiarczynu, zawartego w roztworze, otrzymuje się jako 90,3%-owy produkt. W roztworze macierzystym znajduje się jeszcze 16% materiału początkowego. Jeżeli do roztworu wyjściowego doda się jeszcze 30 g $Na_2S_2O_4$ na litr, to otrzymuje się również 90%-owy podsiarczyn sodu z wydajnością 85%, podczas gdy roztwór macierzysty zawiera jeszcze zaledwie 10% początkowego $Na_2S_2O_4$.

Przykład IV. Jeżeli w przykładzie III odparowywanie poprowadzi się z dodatkiem siarczanu, lecz przed odsączeniem ochłodzi jeszcze przez czas krótki do 35°C, to wydajność stałego podsiarczynu sodowego wzrośnie do 90%, a roztwór macierzysty

będzie zawierał jeszcze tylko 6% materiału wyjściowego. Prócz tego otrzymany podsiarczyn wykazuje zawartość 93% $Na_2S_2O_4$.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e.

1. Sposób wytwarzania stałego trwałego bezwodnego podsiarczynu sodowego z roztworu zawierającego podsiarczyn, znamienny tym, że roztwór odparowuje się w próżni w temperaturze leżącej powyżej temperatury przemiany i w obecności środków wysalających, przy czym wydzielony podsiarczyn sodowy oddziela się od roztworu macierzystego, zawierającego środek wysalający oraz zanieczyszczenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wydzielanie podsiarczynu przeprowadza się w obecności siarczanu sodowego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że odparowywaną masę przed oddzieleniem wydzielonego podsiarczynu sodowego ochładza się przez czas krótki do temperatury około 35°C.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy