

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 62

Izdan 1 jula 1933.

## PATENTNI SPIS BR. 10113

**Lawarrée Henri, hemičar, Bruxelles, Belgija.**

Postupak za fabrično spravljanje natrijum bikarbonata.

Prijava od 28 maja 1932.

Važi od 1 septembra 1932.

Pronalazak se odnosi na postupak za spravljanje (fabrikaciju) natrijum bikarbonata iz rastvorljive natrijumove soli i pomoću substituisanih amina.

Upotreba trimetilamina za fabrikaciju alkalnog bikarbonata, po sebi je već predlagana, međutim postupak u praksi, koji se osniva na ovom predlogu, ima nedostatak u tome, što je po ovom starom postupku potrebno postupati zaostatak, koji se dobija po precipitovanju natrijum bikarbonata, a ova postovanja su do sada činila upotrebu trimetilamina za spravljanje alkalnih bikarbonata praktično nemogućom.

Po ovom pronalasku, ova se nezgoda izbegava upotrebom u kolu (krugu) rastvora, koji jednovremeno sadrži rastvorljive soli amina i amonijuma, skup natrijumovih rastvorljivih soli, na primer natrijum hlorid, koji uveden u proces postaje na kraju kola (ciklusa) precipitovan u stanju bikarbonata.

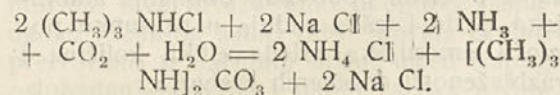
Postupak se sastoji u uvođenju natrijumovih soli, koje treba da se preobrazu u bikarbonat, u rastvor, koji ostaje u kolu (ciklusu), i koji jednovremeno sadrži rastvorljive soli amina i amonijuma, prvenstveno do zasićenosti, sa dodatkom amonijum karbonata ili  $\text{CO}_2$  i amonijaka do precipitovanja izvesne količine amonijumove soli, koja odgovara količini soli uvedenog natrijuma, posle čega se eliminiše ova amonijačna so, i filtrat se postupa

pomoću  $\text{CO}_2$  do precipitovanja bikarbonata.

Rastvorljiva so amina, koja može po pronalasku biti upotrebljena na ovaj način, jeste na primer hlorid trimetilamina. Ako se na primer postupa po pronalasku izvestan rastvor hlorida trimetilamina, u prisustvu natrijum hlorida, sa neutralnim amonijačnim karbonatom, dobija se dvogubim raspadanjem karbonat trimetilamina i hlorid amonijuma. Prvi se zatim, pomoću gasovitog  $\text{CO}_2$ , daje lako pretvoriti u bikarbonat, koji dvogubim raspadanjem sa prisutnim natrijum hloridom precipituje natrijum bikarbonat, dok hlorid trimetilamina ostaje u rastvoru i ponovo ulazi u ciklus (kruženje).

Priloženi nacrt pokazuje šematički jedan oblik izvođenja novog cikličnog postupka.

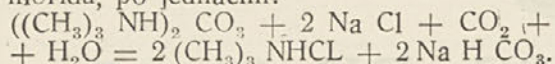
U sudu I, se rastvoru trimetilamina dodaje natrijum hlorid kao polazna natrijumova so. Ova mešavina se zatim postupa amonijakom i  $\text{CO}_2$  sa obrazovanjem rastvorljivog karbonata trimetilamina i amonijačnog hlorida, po reakciji:



Ovde se može po pronalasku korisho raditi tako, da rastvori, koji cirkulišu u krugu, ostaju stalno zasićeni amonijačnim hloridom. Na ovaj način amonijačni hlorid, koji se obrazuje dvogubim raspadá-

njem po gornjoj reakciji, precipituje, i može biti uklonjen putem filtriranja.

Ostatak rastvora se zatim postupa pomoću CO<sub>2</sub> u sudu II, posle čega se dobija natrijum bikarbonat pored hlorida trimetilamina, pomoću dogubog raspadanja između obrazovanog rastvorljivog bikarbonata trimetilamina i prisutnog natrijum hlorida, po jednačini:



Natrijum bikarbonat se filtruje i zaostali rastvor hlorida trimetilamina se vraća u kruženje u sud 1.

Hlorid amonijuma, koji je dobiven u sudu I, može biti postupan u sudu III pomoću kreča (kalcijum oksida) da bi se regenerisao amonijak, koji je potreban za izvođenje glavnog ciklusa. Može se još raditi sa jačom produkcijom kad se kao polazna materija upotrebljuju u sudu I nitrati amina, amonijuma i natrijuma ili mešavina nitrata amina i amonijuma.

Niže su još dati primeri, koji pokazuju da se novi postupak razlikuje od običnog postupka pomoću amonijaka, u tome, što se amonijumova so najpre precipituje, i u tome, što se posle toga precipitovanja bikarbonata vrši sa boljim iskorišćenjem i na ekonomičan način. U sledećim primerima iskorišćenje natrijuma je 96 do 98% od količine natrijuma uvedenih u proces (ciklus).

Osim toga u postupku po Solvay-u, otprilike jedna trećina polazne natrijumove soli ne reaguje i izgubljena je pošto ona izlazi iz procesa (ciklusa) pri svakom radu. Naprotiv u ovom postupku, deo početne količine natrijumove soli, koji ne reaguje, vraća se u kruženje proces (ciklus) i u drugom procesu ili drugom ciklusu, količine natrijumove soli, koja je uvedena u ciklus i koja odgovara količini, koja je reagovala u prvom ciklusu, reaguje ovoga puta u potpunosti da bi bila pretvorena u bikarbonat.

Najzad postupanje krečom (kalcijum oksidom) zaostalih rastvora hlorida amonijaka, u pogledu ponovnog dobijanja amonijaka, jeste i teška radnja u postupku pomoću amonijaka usled velikih količina i razblaženosti dobivenih rastvora.

Primer 1. Kad je u pitanju kružni rad osim prvog rastvora uvodi se u sud I rastvor, koji po kubnom metru sadrži: 94 kg natrijum hlorida, 190 kg hlorida trimetilamina, amonijačnog hlorida odgovarajući zasićenosti ovom poslednjem soli.

Rastvoru se dodaje 140 kg svežeg natrijum hlorida i 156 kg neutralnog karbonata amonijuma (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u vidu N H<sub>3</sub>,

CO<sub>2</sub> i vode od ispiranja od prethodnog rada.

Precipituje se približno 125 do 130 kg amonijačnog hlorida praktično čistog, koji osetno odgovara sa 140 kg natrijum hlorida, stavljenih u rad.

Po filtriranju ovog amonijačnog hlorida, rastvor koji sav natrijum sadrži u stanju natrijum hlorida, karbonata trimetilamina i amonijum karbonata jeste još zasićen amonijačnim hloridom.

Bikarbonatisanje ovoga rastvora u sudu II izaziva precipitovanje otprilike 200 kg natrijum bikarbonata, što odgovara skoro celokupnoj količini natrijum hlorida, koji je stavljen u rad. Za vreme ove druge faze više se ne precipituje amonijumova so.

Precipitovanje natrijum bikarbonata povećava siromašenje u vodi rastvora. Ovo siromašenje može biti korisno nadoknadeno dovođenjem vode od ispiranja, koja potiče od prethodnog rada.

Po filtriranju precipitovanog natrijum bikarbonata u rastvoru se nalazi 94 kg Na Cl, 190 kg hlorida trimetilamina i 198 kg polaznog amonijačnog hlorida, i ovaj rastvor je direktno pripravan da ponovo bude uveden u sud I.

Ako je u pitanju da se započne prvi rad, upotrebiće se 234 kg Na Cl od kojeg će samo 140 kg reagovati, ali se već u drugom radu uvodi samo 140 kg Na Cl u kruženju, čija će ukupna količina ovoga puta reagovati.

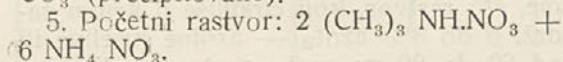
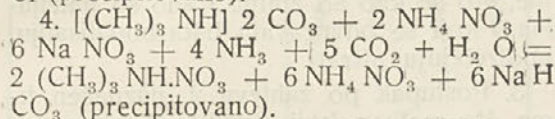
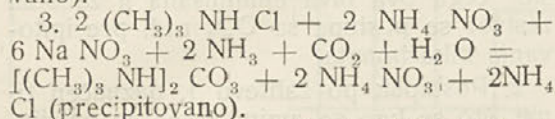
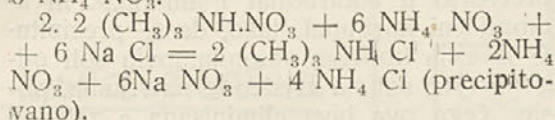
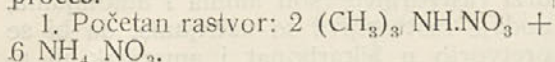
Primer 2. Pretpostavljajući još da je u pitanju drugi rad osim rada, koji je počeo, uvodi se u sud I rastvor koji po kubnom metru sadrži 150 kg nitrata monodimetilamina, 300 kg amonijum nitrata i 190 kg N H<sub>4</sub> Cl.

Ovom rastvoru se dodaje 220 kg natrijum hlorida. Umesto hlorida može se očevidno takođe upotrebiti natrijum nitrat, ili kakva druga rastvorljiva natrijumova so.

U prisustvu amonijum karbonata natrijum hlorid se pretvara u natrijum nitrat i precipituje se približno 200 kg čistog amonijačnog hlorida što odgovara sa 200 kg uvedenoga Na Cl. Sav uvedeni natrijum je učinjen rastvorljivim u stanju nitrata. Po filtriranju amonijačnog hlorida, bikarbonatiše se filtrat u sudu II injekcijom CO<sub>2</sub> sa dodatkom amonijaka i precipituje se sa otprilike 320 kg natrijum bikarbonata. Kao prethodno, gubitak u vodi se nadoknađuje pomoću vode od ispiranja. Za vreme postupanja u sudu II, više ne precipituju amonijumove soli.

Po filtriranju natrijum bikarbonata, dobija se rastvor, koji sadrži iste polazne soli kao u početku, i koji je pripravan za novi

rad. Sledeće reakcije šematizuju hemiski proces:



Korisno je, da bi se totalno transformovanje natrijum hlorida u natrijum nitrat izvršilo pravilno, da količina prisutnog amonijum nitrata u rastvoru, bude ekvivalentna količini natrijum hlorida, i da prisutni nitrati amina u rastvoru, obrazuju višak isparljivih nitrata u odnosu na teorisku ekvivalentnost reakcija dvogubog raspadanja između  $\text{NaCl}$  i  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$  tako, da bude pokvarena ravnoteža običnih reakcija, i da ovim načinom transformovanja natrijum hlorida u natrijum nitrat postane totalno usled prisustva ili dodatka amonijum karbonata.

U stvari je bitno, da u trenutku bikarbonatiranja ne ostane više natrijuma u stanju hlorida u rastvoru, tako, da se bikarbonatiranje vrši uvek u rastvoru, u kojem se sav natrijum nalazi učinjen rastvorljivim u stanju nitrata, i to bilo da se ode od natrijum hlorida, ili od natrijum nitrata.

Iz toga izlazi mogućnost da se po kubnom metru ima veća količina natrijumovih jonova, a da se ni u jednom trenutku za vreme bikarbonatiranja ne obrazuje precipitat amonijumovih soli.

Zapreminsko iskorišćenje po kubnom metru tečnosti je mnogo veće no ma u kojem poznatom postupku, naročito kad se upotrebljuju nitrati amina i amonijuma, i naročito rastvora, koji po litru sadrže od 60 do 80 gr azota azotne kiseline čija je jedna četvrtina kombinovana sa aminima i ostatak sa amonijumom ili sa amonijumom i sa natrijumom.

Postupak po ovome pronalasku ne zahteva nikakav termički rad, kao hlađenje, grejanje ili koncentrisanje putem isparenja, činjenica da precipitovanje bikarbonata absorbuje vodu stvara ekonomično sretstvo da bi se izvela naknada ovog gubitka u vodi vodom, od razblaženih ispiranja, koja potiče od prethodnog rada.

Od pronalaska postupka pomoću amo-

nijaka tražilo se da se pomogne ovim nezgodama i da se postigne amonijačni hlorid u čvrstom stanju u pogledu redukovanja količina, koje se postupaju.

Po jednom postupku, i koji je obavljen i izložen u hemiskoj enciklopediji od Wurtz-a (drugi dodatak) može se doći do ovog rezultata pomoću veštačkog hlađenja. Za ovo se upotrebljavaju pra-vode za produkciju natrijum bikarbonata, koje po kubnom metru sadrže 94 kg  $\text{NaCl}$  i 198 kg amonijačnog hlorida. Dodavanjem ovim pra-vodama 185 kg neutralnog amonijum karbonata i 140 kg natrijum hlorida, i hlađenjem na  $0^\circ \text{C}$  dobija se otprilike 125 kg amonijačnog hlorida, koji odgovara natrijum hloridu, koji je uveden u proces. Po filtriranju ovog amonijačnog hlorida, rastvor biva bikarbonatiran i dobija se precipitat natrijum bikarbonata.

Ovaj postupak je vrlo težak usled utroška goriva, koje je potrebno za proizvodnje hladnoće, s jedne strane da bi se otklonile kalorije koje se oslobađaju zasićenošću pomoću rastvora  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  i s druge strane da se upotrebljene velike industrijske mase vrate na  $0^\circ \text{C}$ .

Kontraktacija rastvora, koja se izaziva gore navedenim hlađenjem ima za dejstvo da precipituje jedan deo rastvornog  $\text{NaCl}$ , koji je filtriran sa amonijačnim hloridom i koji je izgubljen.

Najzad, zapreminsko dobijanje je ograničeno na rastvorljivost  $\text{NaCl}$  i dopušta samo produkciju od približno 130 kg  $\text{NaHCO}_3$  po kubnom metru rastvora.

Upotrebljujući rastvore, koji sadrže hlorid supstituisanih amina, zasićene sa  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ , dobija se u vreme karbonatiranja precipitat  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  u količini, koja odgovara  $\text{NaCl}$  koji je uveden u rad. S druge strane se dobija približno 200 kg  $\text{NaHCO}_3$  po kubnom metru rastvora i natrijum od 96 do 98%.

S druge strane se zna, po poznatim zakonima termohemije i dvogubog raspadanja, da, ako se u izvestan rastvor koji sadrži amonijačnog nitrata sipa natrijum hlorida, biva proizvedeno dvogubo raspadanje. Međutim samo 60% hlorida će biti pretvoreno u natrijum nitrat usled slabog oslobađanja toplote i slabih razlika u toploti obrazovanja, kao i usled rastvorljivosti svih dobivenih soli.

Ako naprotiv rastvor sadrži nitrati supstituisanih amina i amonijuma, i ako je rastvor zasićen amonijačnim hloridom, dobija se, po uvođenju natrijum hlorida,  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ , precipitat amonijačnog hlorida u količini, koja odgovara natrijum hlorida uvedenom u rad.

Osim toga rastvor sadrži u stanju nitrata sav uvedeni natrijum, što dopušta da se u bikarbonateru dobija količina natrijum bikarbonata od 320 kg  $\text{NaHCO}_3$  po kubnom metru rastvora.

Ukratko, može se reći, da postupak po pronalasku daje gore navedene koristi usled opisanog rada i usled konačnog postupanja pomoću  $\text{CO}_2$  i u sudu II pomoću rastvora, koji osim karbonata supstituisanih amina, sadrži natrijum u vidu jedne jedine soli (hlorida ili nitrata) čije stavljanje u rastvor počev od  $\text{NaCl}$  dopunjeno prisustvom soli supstituisanih amina, odgovarajući soli natrijuma, koja se sadrži u rastvorenom stanju u bikarbonateru.

Koristi ovog postupka jesu sledeće:

1. Dobijanje  $\text{Na}$  iz reda od 96 do 98%.
2. Količina natrijum bikarbonata po kubnom rastvoru je veća no količine, koje se dobijaju ma kojim poznatim postupkom.
3. Mogućnost da se izvrše metodična ispiranja bez gubitka produkata i prema tome dobijanje čistih produkata.
4. Ukidanje termičkih procesa, kao što su grejanje, hlađenje ili koncentrisanje pra-voda ili voda od ispiranja.
5. Dobijanje amonijačnog hlorida u čvrstom stanju i oslobođenog od  $\text{NaCl}$ .

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za fabrikaciju natrijum bikarbonata iz rastvorljivih natrijumovih soli a naročito natrijum hlorida, pomoću soli supstituisanih amina, naznačen time, što se rastvoru, koji ostaje u ciklusu i prven-

stveno zasićenom i koji jednovremeno sadrži rastvorljive soli amina i amonijuma, dodaje rastvorljiva so natrijuma, da bi se pretvorio u bikarbonat i amonijak ili amonijačni karbonat, tako, da se precipituje izvesna količina amonijumovih soli odgovarajući solima uvedenog natrijuma, posle čega ova biva eliminisana a zaostali rastvor se postupa sa  $\text{CO}_2$  radi precipitovanja bikarbonata.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao so amina i kao so natrijuma, koji se odvrjavaju bikarbonatisanju, upotrebljuju nitrati.

3. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što rastvor, koji cirkuliše u krugu sadrži 6 do 8% azota — azotne kiseline ili od 60 do 80 gr azota azotne kiseline po litru.

4. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što je azot azotne kiseline, koji se sadrži u rastvoru, koji cirkuliše u krugu, kombinovan približno za jednu četvrtinu sa aminima.

5. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što je azot azotne kiseline, koji se sadrži u rastvoru, koji cirkuliše u krugu, kombinovan za jednu četvrtinu sa aminima a ostatak sa amonijumom ili natrijumom.

6. Postupak po zahtevu 5, naznačen time, što se u svakom ciklusu u pomenuti rastvor uvodi izvesna količina natrijum hlorida stehiometrički ekvivalentna količina nitrata amonijuma, koja se sadrži u rastvoru.

