KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 75 (2) IZDAN 1 OKTOBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14257

Plucker Henry William, Bruxelles, Belgija.

Postupak za fabrikaciju kaustične sode.

Dopunski patent uz osnovni patent br. 13853.

Prijava od 3 februara 1937. Važi od 1 aprila 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 9 jula 1936 (Francuska).

Najduže vreme trajanja do 31 jula 1952.

Pronalazak se odnosi na postupak za fabrikaciju kaustične sode iz kakve rastvorljive soli natriuma, kao što je na primer hlorid.

Po postupku opisanom u osnovnom patentu br. 13853 pronalazak se uglavnom u principu, sastoji u tome, da se u kakav početni rastvor natriumove soli, koji sadrži kakav isparljivi alkali, na primer rastvor natriumhlorida, koji sadrži amonijaka, stavlja kakav metalni oksalat, koji je rastvorljiv u pomenutom rastvoru, i čije se metalne rastvorljive soli mogu dvogubo rastavljati sa oksalatom kalciuma.

Prvenstveno se u osnovnom patentu predvida upotreba oksalata bakra.

Usled ovoga uvođenja se obrazuje precipitat natrium oksalata i rastvor amonijačnog bakra hlorida.

Natrium oksalat je kaustifikovan kalcium-oksidom (krečom) uz obrazovanje sode i kalcium oksalata koji se uklanja filtriranjem. Ovaj se kalcium oksalat neutrališe u malo vode, pomoću hlorovodonične kiseline koja sa kalciumom obrazuje rastvorljivi kalcium hlorid. Tako dobiveni neutralni kalcium oksalat se uvodi u rastvor amonijačnog hlorida bakra. Ova bakarna so daje dvogubim rastavljanjem sa kalcium oksalatom rastvorljivi kalcium hlorid i oksalat bakra, koji je tako regenerisan i može ponovo poslužiti za novi rad.

Jednovremeno se povratno dobija isparljivi alkali, koji može takođe biti ponovo uveden u kružni tok.

Opisanim se postupkom dobija željena kaustična soda i kalcium hlorid, koji se uklanja.

Ovaj se pronalazak prvenstveno sastoji u naročitom sredstvu za povratno dobijanje amonijaka ili kakvog drugog upotrebljenog isparljivog alkalija.

Ovo se sredstvo sastoji u upotrebi vodene pare za povratno dobijanje amonijaka.

Uštrcavanje pare u rastvor, koji sadrži amonijaka može biti praćeno ili ne koncentrisanjem oduzimanjem vode.

Po ovom pronalasku se osim toga predvidaju različiti radni načini za izvođenje postupka. Ovi radni načini sadrže s jedne strane upotrebu različitih proizvoda, koji se uvode u naročitom fizičkom obliku, i s druge strane različite osobenosti koje se odnose na red sledovanja radova, u svakom od različitih glavnih stadija gore opisanog postupka.

Tako se naročito, kad se uštrcava para u rastvor metalne amonijačne soli, sa povratnim dobijanjem amonijaka i precipitovanjem metalne nerastvorljive soli, koja se eliminiše filtriranjem i koja se rastvara u kakvoj kiselini, kao što je HCl, koja sa kalciumom obrazuje kakvu rastvorljivu so, da bi se pustila da reaguje sa kalcium oksalatom, može ovaj kalcium oksalat dovesti u prisustvo pomenute metalne soli, ili pre, ili za vreme, ili posle tretiranja hlorovodoničnom kiselinom.

Drugi detalji i osobenosti pronalaska

se vide iz različitih niže izloženih primera, koji pokazuju različite načine izvođenja.

Primer 1. — 138 tež. delova suvog oksalata bakra 2/Cu C_2O_4/H_2O je rastrljano sa 385 tež. delova rastvora kuhinjske soli od 26% i gasovitog amonijaka i provodi se kroz rastvor dok absorbovanje ne dostigne 88 tež. delova, vodeći računa o tome, da temperatura ne pređe 50° C.

Za vreme apsorbovanja se mešavina zgušnjava i treba da se izloži mućenju. U koliko reakcija napreduje, mešavina postaje intenzivno plave boje i taloži se precipitat kristalnog natrium oksalata.

Filtriranje se izvodi po hlađenju na 15°C. Natrium oksalat se pere pomoću što je moguće manje količine vode da bi se što je moguće uklonila plava bakarna boja.

Udruženi filtrat i voda od ispiranja, ili približno 1150 tež. delova, se zagrevaju i para se uvodi dok praktično ne prestane oslobađanje amonijaka i dok bakar ne bude izdvojen u čvrstom zeleno-plavičastom obliku.

Težina dostiže približno 600 delova. Pošt se ostavi izvesno vreme na miru, gore izdvojena tečnost se dekantira što je moguće potpunije. Upotrebljuje se na primer 106 delova kakvog rastvora hlorovodonične kiseline od 32% da bi se rastvorila čvrsta masa i kad je rastvaranje dovršeno, dodaje se vlažni kalcium oksalat, koji je dobiven kaustifikovanjem natrium oksalata i odgovarajući težini od 126 delova suve težine. Kad se konstatuje da rastvor praktično sadrži sav kalcium, mešavina se hladi i filtrira. Čvrsti oksalat bakra se ispira dok vode od ispiranja ne budu slobodne od hlora i suše se ili se pak čuva u vlažnom stanju za nov rad.

Natrium oksalat, koji se dobija iz prvog rada može biti sušen ili ako se to želi, može biti sačuvan u vidu vlažnih pogača.

Dobit u suvom stanju se penje na 109 tež. delova.

Za rad kaustifikovanja se gasi 63 tež. dela živoga kreča u približno 550 tež. delova vode od ispiranja, dobivene kasnije i pušta se da ključa tako dobvieno krečno mleko.

Medutim se višak natrium osalata tretira pomoću 550 tež. delova gore pomenute vode od ispiranja i mešavina se zagreva i filtrira. Tako dobiveni filtrat se kuva i uvodi se uz mućenje u ključalo krečno mleko. Pošto je ključalo za vreme od 10 minuta, ostavlja se da se slegne precipitat dotle, dok 700 tež. delova odozgo izdvojene bistre tečnosti može biti dekantirano. Dekantirana se tečnost ponovo zasićava pomoću natrium oksalata, filtrira se i vraća mešavini za kaustifikovanje.

Na ovaj se način pušta da reaguje sa krečom (kalcium oksidom) 100 tež. delova natrium oksalata u rastvoru. Mešavina se ponovo kuva, uz mućenje za vreme od ½ časa, i zatim se hladi na — 5° C uz stalno mućenje. Precipitat kalcium oksalata i višak kreča se eliminiše filtriranjem i filtarski kolač se bez ispiranja tretira pomoću flitriranog rastvora, koji se sastoji iz 1000 tež. delova vode i 60 tež. delova natrium oksalata. Pošto se mešavina kuvala za vreme od 1 časa, mešavina, koja je mućena kretanjem ili na koji drugi način hladi se na 15° C i filtrira se bez ponovnog hlađenja.

Dobiveni filtrat obrazuje vodu za pranje o kojoj je bilo gore govoreno i koja je bila upotrebljena za gašenje kreča i za izdvajanje natrium oksalata. Filtarski se kolač ispira sa minimalnom količinom vode potrebne za praktično uklanjanje celokupne kaustične sode i u njoj sadržanog natrium oksalata sa kiselinom tečnostima koje proizlaze iz filtriranja oksalata bakra.

Rezultujući kalcium oksalat, koji je osloboden od kaustične sode i kalcium karbonata se upotrebljuje bez pranja za tretiranje produkta od oslobađanja amonijaka.

Filtrat od kaustifikovanja natrium oksalata, pomoću krečnog mleka, se koncentriše dok se sadržina kaustične sode ne popne na 40% po težini. Zatim se rastvor ostavlja da se ohladi i ostavlja se na miru dok se potpuno ne izdvoji sav natrium oksalat, koji može još biti prisutan.

Krajnji se proizvod (produkat) dobija dekantiranjem, centrifugisanjem ili filtriranjem kroz ploče iz ugljena ili iz platna iz monel metala.

Primer 2. — 138 tež. delova oksalata bakra se rastvara u 373 tež. delova amonijačne tečnosti koja sadrži 23,6% amonijaka.

Zatim se dodaje 100 delova čvrste soli u malim količinama odjednom, sa dovoljnim hlađenjem da bi se održala temperatura od 45° C ili ispod toga. Kad je dodavanje soli dovršeno, ostali radovi se izvode kao u primeru 1.

Primer 3. — Amonijak se povratno dobija izvan filtrata dobivenog po eliminisanju natrium oksalata, pomoću destilisanja u vakuumu pri približno 80° C. Talog iz suda za destilisanje se upotrebljuje kao što je opisano u primeru 1.

Primer 4. — Amonijak se povratno dobija izvan filtrata, isparavanjem do približno 3/8 početne zapremine, u vakuumu, i poslednji deo amonijaka se povratno dobija pomoću žive pare. Ostatak iz suda za destilisanje se upotrebljuje kao što je opisano u primeru 1.

Primer 5. — Kao varijanta načina izvođenja opisanog u primerima 1 i 3, dodaje se kalcium oksalat (126 delova suve težine) dobiven kaustifikovanjem prethodnog punjenja natrium oksalata, ka 1150 tež. delova filtrata koji rezultuje iz eliminisanja natrium oksalata. Zatim se uklanja amonijak i zaostala se tečnost zakiseli i tretira kao što je opisano u primeru 1.

Primer 6. — Postupak se izvodi po jednom proizvoljnom od prethodnih načina, ali umesto da se upotrebi 106 tež. delova hlorovodonične kiseline od 32% upotrebljuje se 80 tež. delova azotne kiseline (specifična težina 1,40). Kisela se mešavina tretira na prethodno navedeni način.

Primer 7. — Spravlja se natrium oksalat kao što je opisano u primeru 1 i rezultujući se filtrat zakiseli pomoću azotne kiseline (specifična težina 1,40) bez prethodnog povratnog dobijanja amonijaka. Zatim se dodaje kalcium oksalat i postupak se nastavlja kao što je opisano u primeru 1, pri čemu se krajnje zaostale tečnosti upotrebljuju za fabrikaciju amonium nitrata.

Prema jednoj varijanti, spravlja se natrium oksalat, kao što je opisano u primeru 1, i amonijak se povratno dobija, delom, izvan tako dobivenog filtrata. Zaostala tečnost se zakiseli pomoću viška azotne kiseline (specifična težina: 1,40). Dodaje se kalcium oksalat i dovršava se postupak.

Zaostale se tečnosti ponovo upotrebljuju za fabrikaciju amonium nitrata.

Primer 9. — Postupak se izvodi kao što je opisano u primeru 1, ali se zaostali proizvod po uklanjanju amonijaka zakiseli, bez dekantiranja i kisela se tečnost tretira sa kalcium oksalatom odgovarajući težini od 126 delova suve težine.

Postupak se zatim dovršava kao u primeru 1.

Primer 10. — Prvi stadijumi postupka se izvode kao što je opisano u prethodnim primerima, ali se za kaustifikovanje natrium oksalata dovodi u stanje krečnog mleka, i pušta se da ključa 63 tež. delova kreča i 1020 tež. delova filtrata dobivenog kao što je gore opisano. Kroz pola časa se zatim dodaje 70 tež. delova suvog natrium oksalata, u malim,količinama. Kad je dodavanje završeno, mešavina se hladi uz mućenje. Postupak se dovršava kao što je opisano u primeru 1, filtriranjem dobiveni kolač pomenute mešavine se tretira pomoću 1060 tež. delova vodenog natrium oksalata, koji sadrži 60 tež. delova oksalata.

Rrzultujući filtrat obrazuje gore pomenuto sredstvo za spravljanje krečnog mleka.

Primer 11. — Postupak se izvodi kao u primeru 1, ali se za rad kaustifikovanja spravlja testo ili glib koji sadrži približno 1030 tež. delova kakvog zasićenog rastvora, koji sadrži 70 tež. delova natrium oksalata u suspenziji. Testo (pasta) se zagreva do tačke ključanja i muti se za vreme dodavanja 63 tež dela kreča (kalcium oksida). Kad je dodavanje završeno, mešavina se ostavlja da se ohladi uz mućenje i proces se dovršava kao kod primera 1.

Filtrat od tretiranja kolača iz natrium oksalata daje produkat za spravljanje gore pomenutog testa iz nartium oksalata.

Primer 12. — Postupak se izvodi kao što je opisano ma u kojem od prethodnih primera, ali se posle kaustifikovanja natrium oksalata dobivena mešavina filtrira bez hladenja i/ili prethodnog leđenja. Kolač i filtrat se zatim tretiraju kao u primeru 1.

Primer 13. — Postupak se izvodi kao što je opisano u primeru 1, ali se za kaustifikovanje, 1100 tež. delova kakvog testa, koje se sastoji iz 70 tež. delova natrium oksalata, suspendiranog u 1030 tež. delova kakvog zasićenog rastvora ovog produkta pri 15° C, tretira u kakvom mlinu sa loptama sa 63 tež. delova kreča (kalcium oksida). Posle tri časa mlevenja se mešavina filtrira i filtrat se koncentriše kao u primeru 1.

Filtarski kolač se ponovo tretira, bez ispiranja, u kakvom mlinu sa loptama, sa 1060 tež. delova kakvog testa sastavljenog iz 1030 tež. delova kakvog zasićenog rastvora natrium oksalata od 15° C i koji sadrži 30 tež. delova ovog produkta u suspenziji.

Po mlevenju za vreme od tri časa, mešavina se filtrira i filtrat sačinjava produkat za spravljanje testa, za prvi gore opisani rad.

Očevidno je da se opisani postupak ne ograničava na primere, koji su dati jedino radi boljeg razumevanja pronalaska i da se može u načinu rada izvesti mnogo izmena, a da se time ne izade iz okvira ovog pronalaska.

U svojoj suštini pronalazak se sastoji u spravljanju natrium oksalata, kaustifikovanju ovog oksalata i u regenerisanju početnog oksalata.

U naročitom slučaju upotrebe oksalata bakra se može ukratko reći da postupak sadrži četiri sledeća rada:

1.) spravljanje natrium oksalata.
2.) oslobađanje filtrata od amonijaka.
3.) kaustifikovanje natrium oksalata.
4.) regenerisanje početnog oksalata bakra.

Ovi radovi obrazuju zatvoreni kružni

tok u kojem se:

1.) troši početna natrijeva so, kreč (kalcium oksid) i kakva kiselina kao hlorovodonična kiselina ili azotna kiselina.

2.) dobija se kaustična soda, kalcijeva so koja odgovara kiselini početne natrijeve soli i eventualno kakva amoniumova so koja odgovara upotrebljenoj kiselini (HCl ili HNO_3).

Ipak razume se, pronalazak nije ograničen na upotrebu oksalata bakra, već se mogu isto tako upotrebiti i drugi metalni oksalati kao što su na primer oksalat cinka, nikla ili t.sl., pod uslovom da oni ispunjuju sledeće uslove:

1.) da su rastvorljivi u rastvoru polaznog isparljivog alkalija,

2.) da se rastvorljive soli metala ovih oksalata mogu fizički ili hemiski odvajati od upotrebljenog isparljivog alkalija i da se ciklus izvodi sa povratnim dobijanjem ili ponovnom upotrebom ovog isparljivog alkalija.

3.) da su rastvorljive soli ovih metala sposobne za dvogube rastavljanje sa kalcium oksalatom.

4.) da se regenerisanje početnog metalnog oksalata završava u prisustvu kakve kiseline, čija je kalcijeva so rastvorljiva.

Isto se tako umesto da se upotrebi natrium hlorid kao početna natrijeva so mogu takode upotrebiti i druge natrijeve soli, kao nitrat, it.d., pod uslovom da kiselina ove soli obrazuje sa kalciumom kakvu rastvorljivu so.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za fabrikaciju kaustične sode iz kakve rastvorljive natrijeve soli, na primer natrium hlorida, po osnovnom patentu br. 13853, u kom se postupku u prisustvu rastvora početne natrijeve, soli, koja sadrži kakav isparljivi alkali, uvodi kakav metalni oksalat, koji je rastvorljiv u pomenutom rastvoru, i čije rastvorljive metalne soli mogu s jedne strane da se fizički ili hemiski odvoje od isparljivog alkalija, sa povratnim dobijanjem ili ponovnom upotrebom ovog alkalija i koje s druge strane mogu da se dvogubo rastavljaju sa kalcium oksalatom, posle čega se tako postupkom dobiveni natrium oksalat uklanja filtriranjem, kaustifikuje krečom (kalcium oksidom) i dobiveni kalcium oksalat se dovodi u vezu sa filtratom dobivenim filtriranjem natrium oksalata sa regenerisanjem početnog metalnog oksalata i dobijanjem kaustične sode, naznačen time, što se radi povratnog dobijanja isparljivog alkalija, kao n.pr. amonijaka, uštrcava para u rastvor, koji sadrži ovaj alkali.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se pre dovođenja u dodir kalcium oksalata i filtrata natrium oksalata, povratno dobija isparljivi alkali i rastvor se zakiseli.

3.) Postupak po zahtevu 1 do 2, naznačen time, što se reakcija između natrium hlorida i metalnog oksalata, prvenstveno oksalata bakra, prvenstveno vrši dodavanjem suvog oksalata bakra rastvoru kuhinjske soli provodeći kroz ovaj amonijačni gas.

4.) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se reakcija između natrium hlorida i oksalata bakra u prisustvu amonijaka vrši dodavanjem oksalata bakra u vidu vlažnih filtarskih kolača rastvoru kuhinjske soli i uz provođenje amonijačnog gasa.

5.) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se reakcija između natrium hlorida i oksalata bakra u prisustvu amonijaka vrši dodavanjem natrium hlorida u čvrstom stanju ka suvom ili vlažnom oksalatu bakra i dodajući koncentrisani rastvor amonijaka.

6.) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se reakcija između natrium hlorida i oksalata bakra u prisustvu amonijaka vrši dodavanjem natrium hlorida koncentrisanom rastvoru amonijaka i unošenjem zatim suvog ili vlažnog oksalata bakra.

7.) Potsupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što k[illegible]čina upotrebljene vode ne prelazi količinu, koja je potrebna za rastvaranje kuhinjske soli pri običnoj temperaturi.

8.) Postupak po zahtevu 1 do 7, naznačen time, što je upotrebljena količina amonijaka ona količina, koja je bar potrebna za ostvarenje rastvorljivosti oksalata bakra i zatim hlorida bakra.

9.) Postupak po zahtevu 1 do 8, naznačen time, što se regenerisanje oksalata bakra vrši dodavanjem kalcium oksalata u suvom stanju ka tečnostima, oslobodenim od amonijaka i zakišeljenim.

10.) Postupak po zahtevu 1 do 9, naznačen time, što se regenerisanje oksalata bakra vrši dodavanjem kalcium oksalata u vidu vlažnih filtarskih kolača ili u vidu testa ili gliba (blata) tečnostima, oslobodenim od amonijaka i zakišeljenim.

11.) Postupak po zahtevu 1 do 10, naznačen time, što se za regenerisanje oksalata bakra upotrebljuje azotna kiselina.

12.) Postupak po zahtevu 1 do 11, naznačen time, što se kalcium oksalat dodaje filtratu dobivenom po uklanjanju natrium oksalata, pre povratnog dobijanja amonijaka izvan ovog filtrata.

13.) Postupak po zahtevu 1 do 12,

naznačen time, što se kalcium oksalat dodaje filtratu dobivenom po uklanjanju natrium oksalata, do takvog stupnja, da je amonijak uklonjen samo delimično, izvan pomenutog filtrata.