

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JULA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12409

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin, Nemačka.

Postupak za izradu prerađevina od supstanci, koje sadrže ugljenik.

Prijava od 12 aprila 1935.

Važi od 1 novembra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 13 aprila 1934 (Nemačka).

Predmet pronalaska pretstavlja jedan postupak za izradu prerađevine od supstanci, koje sadrže ugljenik. Postupak se sastoji u tome, što se supstance, koje sadrže ugljenik, kao što su drvo, mrki ugljen, treset, pluta, drveni ugljen, kameni ugljen, polukoks i sl., obrađuju sumpornom kiselinom, preimućstveno koncentrisanom sumpornom kiselinom, ili drugim slično delujućim kiselinama, kao hlorsulfonskom kiselinom, ili anhidridima kiselina, kao anhidridom sumporne kiseline, ili mešavinama takvih materija, pod takvim uslovima temperature, koncentracije, trajanja dejstva i količinskih odnosa, da se iste osposobljavaju, da sa metalnim jonovima stvaraju nerastvorljiva, ali izmenljiva jedinjenja.

Pronađeno je da se takvom obradom dolazi do proizvoda, koji su sposobni za raznovrsnu upotrebu. Supstance, koje sadrže ugljenik, u koliko nisu već crne kao na pr. drvo, mrki odn. kameni ugljen, bivaju pri tome ugljenisane, postaju crne, ili skoro crne i naduvaju se, tako da se volumen obradivane mase, na pr. pri upotrebi mrkog ili drvenog uglja, otprilike udvostruči. Ali pre svega, osim ovoga dehidratiranja i te fizičke promene nastupa i jedna hemiska promena, koja tim materijama dodeljuje svojstva, koja su dosad bila nepoznata. Hemiska pronena bazira verovatno na tome, što sumporna kiselina ili slično deluje ne samo oksidišući, što se primećuje po tome, jer se pri dejstvu razvija sumporasta kiselina, što znači da se vrši redukcija sumporne kiseline, a oksidisanje supstance, koja sadrži ugljenik, nego

se pri tome verovatno vrši osim toga oksidišućeg dejstva, koje je možda u vezi sa stvaranjem jedinjenja kao što su kiseline, alkohol ili esteri, i supstituišuće dejstvo, koje se može ispoljiti u rastvaranju sulfonske kiseline, ili jedinjenja sličnih sulfonskoj kiselini sa verovatno velikom molekularnom težinom. Na svaki način, pokazuju jedinjenja, dobivena prema ovom pronalasku, svojstva, koja se u tom pravcu mogu objašnjavati. Ona mogu na pr. da uzmu katione i to ne samo iz baza ili pomoću hidrolize bazisno delujućih soli, nego iz soli, koje sadrže kao anion neki jak kiselinski radikal, kao na pr. SO_4 , NO_3 ili Cl . Prema ovome jasno je, da anioni slabijih kiselina, kao na pr. sirćetne kiseline i sličnih organskih kiselina, ne smanjuju uzimanje kationa. Kiselina oslobođena iz soli, može da ima pH od 2,8 pa i manje na pr. 2, tako da se uspeva, da se iz soli oslobode kiseline. Vršiti se dakle izmena vodonikovih jonova, pri kojoj se vodonikov jon nove materije zamenjuje sa kationom neke soli.

Proizvodi, koji se mogu dobiti prema ovom pronalasku, sposobni su za izmenu baza. Ako su oni na pr. natovareni natrijevim jonom, onda se može izazvati izmena sa kalcijevim jonovima, ako se rastvor neke kalcijeve soli dovede u dodir sa novom materijom. Onda se kalcijevi joni izmenjuju sa natrijevim jonovima, tako, da se stvara rastvor odgovarajuće natrijeve soli, koji pod izvesnim okolnostima, može da je slobodan od kalcijuma. U praktičnoj primeni pokazalo

se, da na pr. voda pri prolazu kroz izmenjivač vodonika potpuno gubi svoje baze, tako da otiče voda, koja ne samo da je mekana, već je potpuno bez soli, a koja sadrži samo kiseline, koje ogovaraju solima rastvorenim u vodi, dakle na pr. ugljenu, sumpornu, hlorovodoničnu kiselinu. Pomoću pogodno dalje pripreme, na pr. pomoću zagrevanja, ili pomoću reakcije taloženja, ili pomoću elektrodialitičnog postupka, mogu se i te kiseline odstraniti iz vode.

Dakle od novih proizvoda stvaraju se soli sa alkalijama ili zemnoalkalijama, koje su nerastvorljive i otporne na ne jako koncentrisane mineralne kiseline.

Ta materije mogu se ponova regenerisana, kada je njihova sposobnost uzimanja kationa iscrpljena, ako se iste obrađuju sa jačim kiselinama, koje na pr. imaju pH 1 ili ispod toga. Po ispiranju tih kiselina, razvijaju materije ponovo njihovu staru aktivnost. Isto tako vrši se ponovno stvaranje materija sposobnih za reakciju, ako se radi o čistoj izmenjivačkoj bazi, ako je na pre natrijev jon zamenjen kalcijevim jonom, kada se sa rastvorom neke natrijeve soli ponova zamenjuje kalcijevi joni. Naglašava se, da se te reakcije izmene ne ograničavaju na soli alkalija i zemnoalkalija, nego da se sve soli, pa i one teških ili drugih lakih metala, mogu preobratiti na isti način.

Izrada novih materija vrši se prema ovom pronalasku na sledeći način.

1) 50 težinskih delova srednje vlažnog mrkog uglja (15% vode) fino se usitni i pomeša sa 200 tež. delova koncentrisane sumporne kiseline od 93%. Pri mešanju nastupa zagrevanje na 70—80°. Zatim se još zagreva probitačno mešajući, dok se temperatura popne na oko 150°C, i počne da odilazi sumporasta kiselina. Usled stvaranja pene mora se voditi računa o mešalici za penu i o visini suda. Posle od prilike 1/4 časa, može se prestati sa zagrevanjem. Sumporna kiselina može se delimično odvojiti od reakcionog proizvoda, na pr. filtriranjem kroz filtere otporne na kiselinu, i ponovo upotrebiti. Ispiranjem vodom na sistematski način, ispere se zatim sumporna kiselina.

U ovom primeru može se odnos mrkog uglja prema sumpornoj kiselini menjati. Isto tako visina i trajanje zagrevanja mogu da su drugojačiji. Pri dužem ili višem zagrevanju stvaraju se aktivnije materije. Narocito može se raditi sa ugljem određene veličine zrna, na pr. 1—2 mm, da bi se pri tome dobio reakcioni proizvod uglavnom zrnaste strukture.

2) Ako se radi sa drvenim ugljem onda se postupa na sledeći način:

50 tež. delova drvenog uglja pomeša se sa 100—150 tež. delova sumporne kiseline od 95%, pri čemu ne nastaje zagrevanje. Zagreva se dok ne nastupi živahno razvijanje SO₂, koje se vrši bez stvaranja pene. Posle 10—15 minuta, prekida se zagrevanje i postupa se kako je navedeno u primeru 1.

Mesto konc. sumporne kiseline, mogu se upotrebiti i razredjenija sumporna kiselina od na pr. 70—80%, ili druga sredstva za sulfurisanje, kao hlorsulfonska kiselina, monohidrat, pušljiva sumporna kiselina, ili slično dejstvujuća jedinjenja. Kod jače dejstvujućih jedinjenja, može se trajanje dejstva i visina zagrevanja prilagođivati tom jačem dejstvu.

Nastupa jako povećavanje volumena supstance, koja sadrži ugljenik.

3) 50 tež. delova briketa od mrkog uglja, koji su usitnjeni i sortirani pomoću sita 9/25 ili 25/1 ili 81/380 na odgovarajuću veličinu zrna, mešaju se sa četverostrukom težinom pušljive sumporne kiseline, koja sadrži 65% SO₂. Pri tome nastaje živahno zagrevanje po čijem završetku se dobiveni proizvod ispira i šljemuje sa vodom.

Mesto ishodnog materijala navedenog u primeru 3, može se upotrebiti i drugi ishodni materijal, na pr. kameni ugalj, briketi od kamenog uglja, polukoks, antracit, stari ili mladi mrki ugalj, celuloza, ili druge organske materije. Isto tako može se menjati količina i koncentracija upotrebljene sumporne kiseline.

4) 50 tež. delova kamenog uglja, koji ima veličinu zrna kao i u primeru 3, pomeša se u hladnoći sa 180 tež. delova koncentrisane sumporne kiseline od 66°Bé. Nastupa polagano zagrevanje. Posle dužeg stajanja radi se dalje. Kod kamenog uglja raznih porekla i vrste, nastaju izvesne razlike u dejstvu.

I u ovom primeru mogu se upotrebiti mesto kamenog uglja druge materije, na pr. one koje su navedene u primaru 3. Isto se može i trajanje dejstvovanja menjati.

5) Jedna količina kamenog uglja, ili neke druge materije, pomeša se sa istom količinom sumporne kiseline, kao što je navedeno u primeru 4, i zagreva se na 120—150°C.

6) 50 tež. delova mladog mrkog uglja unosi se u dvo-četverostrukom tež. količinu koncentrisane sumporne kiseline zagrejanje na 100—150°C, pri čemu temperatura dalje raste.

Mesto mladog mrkog uglja, može se upotrebiti i tvrd na pr. češki mrki ugalj ili druge materije gore već navedene.

7) 50 tež. delova češkog mrkog uglja, sušenog na 100°C, obrađuju se sa pušljivom

sumpornom kiselinom, koja sadrži 12.5% SO_3 . Mrki ugalj se može upotrebiti u obliku briketa, a mogu se mesto njega upotrebiti i druge materije.

8) Mrki ugalj se ekstrahuje sa ključalom hlorovodoničnom kiselinom i po sušenju se obrađuje sa koncentrisanom sumpornom kiselinom kao što je gore opisano, pri čemu takođe nastupa povišenje temperature. Mesto hlorovodonične kiseline, može se upotrebiti i neka druga kiselina, na pr. razređena sumporna kiselina.

9) Ako se mesto konc. sumporne kiseline upotrebi hlorsulfonska kiselina, onda se vrši jedna reakcija koja je vrlo slična onoj sa koncent. sumpornom kiselinom. Kameni ugalj obrađuje se na pr. sa hlorsulfonskom kiselinom pri temperaturi od 100—150°C, prema primeru 6).

10) Ako se pusti preko zrnastog kamenog uglja gasoviti anhidrid sumporne kiseline, pri čemu se anhidrid može razrediti pomoću vazduha, ili nekih drugih inertnih gasova, na pr. pomoću ugljene kiseline, nastaje na dodirnim mestima između uglja i SO_3 živahno zagrevanje, koje se rasprostire kroz masu, dok se delovi koji su ranije bili topli ponova rashlađuju. Pošto je zagrevanje prošlo kroz celu masu, isteruje se još u masi zaostali SO_3 , eventualno grejanjem. Dalja prerada vrši se kao i gore. Dejstvo SO_3 može se umeriti, ili pojačati pomoću hlađenja reakcionog suda ili pomoću zagrevanja, na pr. i gasova.

Za ovo se mogu upotrebiti sa uspehom gasovi, koji se dobivaju pomoću katalitičke oksidacije SO_2 ili gasova, koji sadrže SO_2 , na pr. onih, koji se stvaraju za izradu kontaktne sumporne kiseline. Gasovi, koji sadrže SO_2 , nastali pri reakciji, mogu se isto tako ponova oksidovati, i posle oksidacije u SO_3 , upotrebiti u istu svrhu. Na taj način može se postignuti neobična ekonomska (jeftina) izrada aktivnih proizvoda. Takođe i sumporna kiselina, koja je još eventualno ostala na aktivnim materijama, može se ispiranjem i koncentracijom ponova dobiti, ako se pomoću procesa ispiranja izvedenih na poznati način, na pr. u protivstruji, dobije relativno velika sadržina sumporne kiseline u tečnosti, nastali pri ispiranju.

11) 80 tež. delova trščanog šećera prelije se sa 180 tež. delova koncentrisane sumporne kiseline od 60°Bé. Masa se polako zagreva. Kod 70°C nastupa potpuno rastvaranje. Temperatura počinje bez spoljnog uticaja da se penje, i dostiže ubrzo 150°C. I ovde se može reakcija umeriti, na pr. hlađenjem, ili se na istu može uticati.

Pri dejstvovanju na drvo, na pr. u obliku strugotine, nastupa u jednom izvesnom

stadijumu rastvaranja skoro potpuno homogenisanje, tako, da masa izgleda kao neki crno-mrki sirup. Pri daljoj obradi, na pr. razređivanju sa vodom, nastupa ponova razdela u nehomogenu masu, koja zatim po ispiranju pokazuje isto tako gore naznačena svojstva. Ali pojedini delići ostaju uvek nešto mekani.

Stoga se pokazalo kao probitačno, da se gore naznačena homogena masa u vidu sirupa usisava u nosive, probitačno porozne materije. Kao nosive materije uzimaju se probitačno takve, koje su pri dodiru sa kiselinom postojane ili bar dovoljno postojane, na pr. bimsštajn, pečene keramičke mase, kao porculan, štajngut, šamota, glina, infuzorska zemlja, pluta, ili materije sa velikim površinama kao aktivan ugalj, ili gel silicijeve kiseline.

Po nanošenju ili impregnisanju prerađuju se materije dalje do kraja, kako je gore opisano. Ovde postoji preimućstvo, da se mogu upotrebiti nosive materije sa željenom veličinom zrna, na pr. 0.5-1mm ili 1—2mm itd.

Mesto produkata rastvaranja drveta, mogu se nanositi ili impregnirati na takve nosive materije i druge organske materije još nepodvrgnute, ili delimično podvrgnute toj preradi, a zatim se mogu, ukoliko je to potrebno, podvrgavati daljnjoj preradi. Na pr., može se raditi tako, da se katranaste ili smolaste materije prvo nanese, pa da se zatim vrši tek obrada kiselinom.

Ili se mogu od fino raspodeljenih nosivih materija na pr., od infuzorske zemlje, ili od usitnjenih, na pr. samlevenih drugih materija stvoriti presovana tela uz potrebu rastvorene, sirupu slične drvene mase, ili još plastične aktivne drvene mase, ili još drugih pogodnih organskih materija, kao što su katan ili smola i ta presovana tela mogu se zatim upotrebiti ili dalje prerađivati. Mogu se i organske materije druge vrste, koje se probitačno mogu spravljati u koncentrisanim rastvorima, impregnirati u porozne mase i zatim dalje obrađivati, kao što je gore opisano.

Ako su između ostalog upotrebljene fino raspodeljene materije, na pr. finoraspodeljeni mrki ugalj ili drveni ugalj za izradu aktivnih masa, onda se mogu, pomoću pogodnog presovanja i formiranja, na pr. u „Strang“-presi, probitačno uz dodatak plastičnih masa, naročito gore opisanih plastičnih, aktivnih masa izradivati propustljive filterne mase. Takođe se mogu dodavati materije koje koagulišu pri dodiru sa vodom ili kiselinom, na pr. rastvor celuloznog ksantogena ili gel-silicijeve kiseline, ili sol-silicijeve kiseline. Uvek se dobivaju mase, koje imaju

gore pomenute osobine u jačoj ili slabijoj meri.

Kao nosive materije mogu se upotrebiti i same materije koje se dadu prevesti u aktivne mase, na pr. drveni ugalj, ako se u njih usisa sirupasta masa koja se stvara pri rastvaranju drveta.

U tu svrhu radi se tako, što su u sirupastu masu nastalu pri rastvaranju drveta unosi uz mešanje bimsštajn ili drveni ugalj, koji ima veličinu zrna 0.5—1—2 mm i to u takvoj količini da nastupa usisavanje. Pri tome se može dalje zagrevati, da bi se usisavanje pojačalo. Masa se zatim unosi u vodu i ispira. Dalja obrada se vrši kako je gore opisano. Za ovo se mogu upotrebiti i drugi otpadni proizvodi, koji sadrže ugljenik.

Naposletku se pokazalo, da se mogu upotrebljavati i prirodne materije, impregnirane ili pomešane sa materijama, koje sadrže ugljenik, kao na pr. bitumenski škrljac.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za izradu preradevina od supstanci koje sadrže ugljenik, naznačen time,

što se supstance, koje sadrže ugljenik, kao drvo, mrki ugalj, treset, pluta, drveni ugalj, kameni ugalj, polukoks i sl. obrađuju sa sumpornom kiselinom, preimučstveno sa koncentrisanom sumpornom kiselinom, ili drugim sličnim delujućim kiselinama kao hlor-sulfonskom kiselinom, ili anhidridima kiselina, kao anhidridom sumporne kiseline, ili mešavinama takvih materija, pod takvim uslovima temperature, koncentracije, trajanja dejstva i količinskih odnosa, da se osposobe, da se metalnim jonovima stvaraju nerastvorljiva ili izmenljiva jedinjenja.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se supstance podvrgavaju formiranju, eventualno uz dodatak plastičnih masa.

3) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se organske materije još nepodvrgnute obradi, delimično ili već potpuno podvrgnute obradi impregnišu u ili na nosive materije i što se zatim ukoliko je to potrebno podvrgavaju daljoj preradi.