ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS. 26

Přihlášeno 01.03.1978 (PO 1878)
Právo přednosti od 08.08.1964
(5th International Symposium on the Reactivity of Solids, Mnichov, 2.—8.8. 1964)
Zveřejněno
ve sborníku „Reactivity of Solids"
(Elsevier Publishing Company, Amsterdam—London—New York, 1965, s. 676—685);
Chemické listy **73**, 3,334—336 (1979)
Uděleno 21.01.82
Vydáno 15. 01.83

MDT 541.128.3

Autoři objevu: ERDÖS EMERICH doc. dr. ing. DrSc.,
MOCEK KAREL ing. CSc.,
BAREŠ JIŘÍ ing. CSc.,
MAREČEK JOSEF ing. CSc., PRAHA

Název objevu: **Vlastnost bezvodého normálního uhličitanu sodného**

Předmět objevu: Vlastnost bezvodého normálního uhličitanu sodného spočívající v tom, že tato sloučenina existuje ve dvou modifikacích, jejichž tuhé fáze se při reakci s kysele reagující plynou formou dané chemické látky liší svou reaktivitou nejméně o dva řády a dosažitelným stupněm přeměny v rozmezí jednoho až dvou řádů.

Předmětem objevu je stanovení vlastnosti bezvodého normálního uhličitanu sodného.

Při studiu anomálií reakčních rychlostí projevujících se při působení kyselých plynů, zejména oxidu siřičitého, na tuhý bezvodý normální uhličitan sodný, kde produktem reakce je tuhý siřičitan sodný, bylo zjištěno, že zmíněné anomálie jsou způsobeny nestejnými vlastnostmi různých podílů zkoumaného tuhého uhličitanu sodného.

Podle způsobu, jakým bezvodý normální uhličitan sodný vznikl, existuje v jedné ze dvou modifikací, které se od sebe liší stupněm reaktivity vůči kyselým plynům [Erdös E., Bareš J.: Reactivity of Solids. 5th International Symposium. P. 676, Elsevier, Amsterdam (1965)]. První z těchto modifikací, která při styku s kyselými plyny projevuje jen malou aktivitu, reaguje s oxidem siřičitan pomalu a nedokonale, takže za běžných reakčních podmínek se na tuhý siřičitan sodný přemění pouze asi 5 hmotnostních % výchozí látky.

Druhá modifikace bezvodého uhličitanu sodného reaguje za stejných podmínek reakce mnohem rychleji a dokonaleji, přičemž výchozí tuhý normální uhličitan sodný se přemění na tuhý siřičitan sodný až z 95 % [Bareš J., Mareček J., Mocek K., Erdös E.: Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 1628 (1970)].

Tuto vysokou aktivitu druhé modifikace tuhého normálního uhličitanu sodného lze vyjádřit poměrem mezi percentuálním množstvím zachyceného oxidu siřičitého a průtokem čištěného plynu. I při prostorových rychlostech o hodnotě asi $10^5.hod^{-1}$, to jest při středních dobách styku čištěného plynu s druhou modifikací tuhého uhličitanu sodného trvajících v rozmezí dvou až tří setin sekundy, se ve vrstvě uhličitanu zachytí více než 99 hmotnostních % oxidu siřičitého, který byl obsažen v původním plynu určeném k čištění [Mareček J., Mocek K., Erdös E.: Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 154 (1970). Mareček J., Erdös E.: Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 524 (1970)]. Reakční rychlost je u druhé modifikace tuhého normálního uhličitanu sodného, kterou je možno označit jako modifikaci „aktivní", cca

o dva až tři řády vyšší nežli u prvé modifikace, jíž lze nazvat „inaktivní".

Při studiu rozdílů mezi oběma modifikacemi bylo zjištěno, že aktivní forma tuhého normálního uhličitanu sodného vzniká tepelným rozkladem pevných sloučenin obsahujících hydrogenuhličitanový ion, jako jsou hydrogenuhličitan sodný nebo jeho podvojné soli [Erdös E., Bareš J., Mareček J., Mocek K.: Čs. patent 129 889 (1968). Erdös E., Bareš J., Mareček J., Mocek K.: Čs. patent 147 063 (1972)], avšak pouze za podmínek, které zcela vylučují třeba jen přechodný vznik hydrátů. Tyto podmínky pro zmíněný rozklad jsou dány dodržením vhodně volené tenze vodních par, která odpovídá rovnováze mezi nejnižším hydrátem normálního uhličitanu sodného, to jest monohydrátem, a jeho bezvodou solí. Tenzi vodních par lze kvantitativně vyjádřit jako funkci teploty obecnou rovnicí (I)

$$\log p_{H_2O}\ (Pa) = 12{,}950 - \frac{3\,000}{T}\ , \qquad (I)$$

kterou se stanoví mezní hodnota tenze vodní páry až do teploty 112,5 °C. Nad zmíněnou hodnotou teploty k tvorbě hydrátu již nedochází. Bylo zjištěno, že aktivní forma uhličitanu sodného je stálá pouze za podmínek daných rovnicí (I), neboť, jak je uvedeno v předchozím odstavci, vytvoření byť jen dočasného hydrátu má za následek nevratnou přeměnu normálního uhličitanu sodného na inaktivní formu.

Z uvedeného vyplývá, že při vzniku aktivní formy normálního uhličitanu sodného vodní pára působí jako inhibitor, naproti tomu při reakci takto vytvořeného aktivního normálního uhličitanu sodného s kyselou sloučeninou v plynné fázi, například s oxidem siřičitým, vodní pára účinkuje jako katalyzátor reakce [Erdös E., Bareš J., Mareček K.: Festkörperchemie, S. 478, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973)].

Katalytický vliv vodní páry na reakci mezi aktivním tuhým normálním uhličitanem sodným a oxidem siřičitým je kvantitativně vyjádřen kinetickou rovnicí (II)

$$r = \frac{k \cdot p_{SO_2} \cdot p_{H_2O}}{(1 + K_{SO_2} \cdot p_{SO_2}) \cdot (1 + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})}\ x^{1/2} \cdot (1 - x)^{3/2}\ , \qquad (II)$$

kde r značí reakční rychlost v závislosti na parciálním tlaku oxidu siřičitého p_{SO_2}, parciálním tlaku vodní páry p_{H_2O} a na stupni přeměny tuhého normálního uhličitanu sodného x, k znamená efektivní rychlostní konstantu a K_{SO_2} a K_{H_2O} představují rovnovážné adsorpční konstanty plynných složek. Z uvedeného je zřejmé, že ve vztahu k aktivnímu tuhému uhličitanu sodnému vodní pára působí bifunkčně.

Při výzkumu bylo mimoto neočekávaně zjištěno, že produkty reakce aktivních sloučenin zachovávají si zvýšenou reaktivitu i v následujících dějích, při nichž se hmota látkově mění. Tak například tuhý siřičitan sodný připravený z tuhého aktivního normálního uhličitanu sodného vykazuje při oxidaci plynným kyslíkem řádově vyšší reaktivitu nežli pevný siřičitan sodný získaný dehydratací tuhého hydrátu siřičitanu sodného, ačkoliv krystalografické parametry siřičitanu sodného v obou případech jsou stejné [Mareček J., Bareš J., Erdös E.: Coll. Chem. Commun. **40**, 827 (1975)]. Ve srovnání s inaktivní formou má aktivní normální uhličitan sodný vyšší reaktivitu i vůči jiným látkám, například vůči chlorovodíku.

Extrémně vysoká reaktivita aktivní formy

normálního tuhého uhličitanu sodného poskytuje velmi příznivé předpoklady pro jeho využití ve společenské praxi, zejména v oblasti ochrany životního prostředí. Jako reálné oblasti aplikace metody odstraňování oxidu siřičitého z odpadních plynů založené na objevu se jeví sklářský a papírensko celulózařský průmysl. Při významném zlepšení životního prostředí snížením exhalací by bylo možno v prvém případě využít produktů odsiřování v technologii výroby skla (při čeření skloviny), zatímco v druhém případě pro přípravu varných roztoků.

Poznatky objevu, to je vlastnosti bezvodého normálního uhličitanu sodného, zakládají podstatu vynálezů týkajících se především vynálezy, na něž byly uděleny čs. patenty č. 129 889 a 147 063.

Ačkoliv předmět objevu byl zjištěn na bázi normálního uhličitanu sodného, lze odůvodněně předpokládat, že obdobné vlastnosti budou zjištěny také u uhličitanů dalších kovů, které tvoří tuhé hydrogenuhličitany.

Severografia, n. p., závod 7, Most