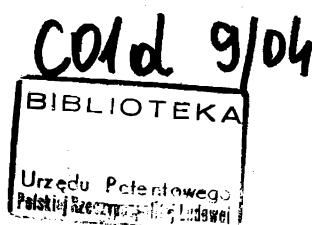


15 czerwca 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9891.

Kali-Industrie Aktiengesellschaft
(Kassel, Niemcy),
Carl Theodor Thorssell
(Kassel, Niemcy)
i August Kristensson
(Kassel, Niemcy).

Kl. 42.16.

12B, 9/04

Sposób otrzymywania azotanu potasowego.

Zgłoszono 1 lutego 1928 r.

Udzielono 21 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 16 marca 1927 r. (Niemcy).

Otrzymywania azotanów potasowcowych przez wymianę chlorowców kwasem azotowym według następującego równania $KCl + HNO_3 = KNO_3 + HCl$ jest od dawna znane. W patencie niemieckim Nr 242014 podano, że trzeba z tak powstałej mieszanki reakcyjnej oddestylować utworzony wolny kwas solny w próżni. Lecz do dziś nie udało się otrzymać na tej drodze metody przemysłowo wartościowej. Główna trudność polegała na zbyt wielkich stratach azotu, gdyż wolny kwas azotowy lub saletra rozkłada się bardzo łatwo w obecności kwasu solnego.



Przemiana chlorku potasowego z kwasem azotowym na azotan potasu i kwas solny ma miejsce w niniejszym sposobie jak podano w wyżej wspomnianym patencie niemieckim Nr 242014. Według tego patentu używać można kwasu azotowego o stężeniu aż do 35% HNO_3 , co potwierdziło się w głównych zarysach przez dokładne badania. Przytem powstaje po ukończonej reakcji półpłynna mieszanka, której osad składa się z czystego azotanu potasowego pod warunkiem naturalnie, że

pracowano odpowiednim stosunkiem chloru potasowego i kwasu azotowego.

Przy mieszaniu chlorku potasowego z kwasem azotowym według wyżej wspomnianego patentu temperatura podnosi się do około 20°C, lecz nie powinna podnieść się ponad 35—40°C, ponieważ kwas solny poczyną ulatniać się przy wyższym podgrzewaniu.

Powstały roztwór składa się głównie z kwasu solnego i rozpuszczonego w nim azotanu, zależnie od tego, jaki stosunek ilości ciał reagujących obrano od początku. Powstały azotan potasu oddziela się, a ług pokrystaliczny przerabia się następująco; przeróbka tego ługu jest przedmiotem niniejszego wynalazku.

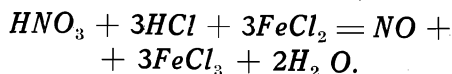
Ponieważ azot przedstawia najbardziej wartościowy składnik ługu, to przeróbka odbywa się tak, by straty azotu były możliwie nikłe. Według niniejszego sposobu uwalnia się ług po pierwszej reakcji od azotu przez redukcję, ewentualnie po poprzedniej przeróbce, celem obniżenia zawartości azotu, jak poniżej objaśnione. Przez to udaje się uzyskać prawie wszystkie azot ługu.

Azot, znajdujący się pod postacią azotanu potasowego i kwasu azotowego, otrzymuje się zpowrotem, przeprowadzając go odpowiednim środkiem redukującym na tlenek azotu (*NO*). Redukcja odbywa się ilościowo. Tak otrzymany *NO* utlenia się znanymi sposobami, powietrzem względnie tlenem, dalej i przeprowadza wodą w kwas azotowy.

Sposób ten może być jeszcze znacznie ulepszony przez to, że uwalnia się ług po oddzieleniu azotanu potasowego przed redukcją od dalszych ilości azotanu potasowego przez ochłodzenie. Z tego powodu chłodzi się ług możliwie najbardziej z początku wodą oziębianą zimnym ługiem z poprzedniej operacji, a wreszcie sztucznem oziębianiem. Oziębianie ma granicę ekonomiczną. By osiągnąć bardzo niskie tem-

peratury można dodać do takiego roztworu, jak powyższy, lodu w kawałkach. Dochodzi się wówczas do temperatury 20° i poniżej. Przy dodaniu lodu trzeba zmniejszyć pierwotnie użytą ilość wody. Doświadczenia wykazały, że przy ochłodzeniu do -5° wydziela się około 85% całej ilości azotanu potasowego, przy -17° — około 89%, a przy niższych temperaturach — odpowiednio więcej. Operacja ta wspierana jest przez to, że pracuje się małym nadmiarem *HNO₃*, dodając podczas mieszania lodu jeszcze *KCl*, przez co osiąga się, że powstały roztwór zawiera stosunkowo mniej *N* a więcej *HCl*.

Tak wydzielona sól, składająca się praktycznie z mieszanek *KNO₃* i *KCl*, oddziela się od ługu i dodaje się do pierwotnego procesu działania *HNO₃* z *KCl*. Zimny ług pokrystaliczny używa się, jak podano wyżej, wpierw do oziębienia pierwszego ługu. W niemieckim patencie Nr 391011 proponowano oddestylowanie kwasu solnego z ługu pierwszej mieszanek reakcyjnej, ewentualnie po jej ochłodzeniu. Jest to jednak połączone z nieuniknionymi stratami azotu tak, że gazy nitrozowe uchodzą razem z gazami *HCl*, od których trzeba je oddzielić odpowiedniami środkami absorbcyjnymi. Według obecnego sposobu uwalnia się wpierw ług zupełnie od azotu przez redukcję, a potem dopiero otrzymuje się wolny kwas solny przez ewentualną destylację. Podstawą tego sposobu jest, jak wspomniano powyżej, redukcja kwasu azotowego odpowiednim środkiem redukcyjnym aż do (*NO*) tlenku azotu. Odpowiedni środek redukcyjny na to jest chlorek żelazawy.



Tak utworzony *NO* przeprowadza się znanymi sposobami, np. powietrzem względnie tlenem i wodą w wieżach ab-

sorbcyjnych, znowu w kwas azotowy. Z powstałego chlorku żelazowego tworzy się chlorek żelazawy przez redukcję z żelazem.



Tlenek azotu powstaje prócz tego przy redukcji z chlorkiem żelazawym także, gdy rozpuszcza się niektóre metale, np. miedź, w kwasie azotowym. Można zatem rozpuścić w ługu także miedź, przyczem w obecności kwasu solnego powstaje chlorek miedzi obok tlenku azotu — $3Cu + 2HNO_3 + 6HCl = 2NO + 3CuCl_2 + 4H_2O$.

Miedź można łatwo otrzymać przez wprowadzenie chlorku miedzi we wrzący ług alkaliczny jako tlenek miedzi, który potem łatwo redukuje się na metaliczną miedź.

Przy użyciu chlorku żelazawego jako środka redukcyjnego proces ma następujący przebieg: ług pokrystaliczny ogrzewa się w razie potrzeby i miesza go z dokładnie odmierzoną ilością roztworu chlorku żelazawego. Nadmiar tego ostatniego jest szkodliwy, ponieważ NO rozpuszcza się w nim i trudno daje się wypędzić.

Ogrzewa się mieszanke o temperaturze $60-70^\circ$ w kolumnie lub w kolbie destylacyjnej przez doprowadzanie bezpośrednio pary aż do wrzenia, przyczem wypędza się tlenek azotu. W razie stosowania kolby destylacyjnej zaleca się na samym początku dodać mniej niż obliczoną ilość chlorku żelazawego, resztę zaś powoli, po ukończeniu wywiązywania się tlenku azotu. Okazało się bowiem, że nadmiar kwasu azotowego przyspiesza znacznie wywiązywanie się gazu. Udaje się odpędzić całą ilość azotu jako tlenek azotu prócz niewielkiej reszty.

Doświadczenia wykazały, że z azotu, znajdującego się w ługu macierzystym pozostaje mniej niż 1%. Tlenek azotu nie

jest rozpuszczalny w wodzie i ługu, tak iż ewentualnie kwas solny łatwo usunąć można, zanim NO z powietrzem utworzy kwas azotowy.

Roztwór pozbawiony azotu, zawierający głównie chlorek żelazowy obok kwasu solnego i chlorku potasowego, można różnemi sposobami dalej obrabiać.

O ile ilość kwasu solnego jest niewielka, przyczem ilość chlorku potasowego również jest nieznaczna, to spuszcza się $\frac{1}{3}$ roztworu, a $\frac{2}{3}$ zadaje się wiórami żelaza lub tym podobnym materiałem, klaruje i używa powtórnie jako chlorek żelazawy. O ile ilość kwasu solnego i chlorku potasowego jest większa, to kwas solny odparowuje się naprzód, a chlorek żelazowy trzeba redukować żelazem, siarkowodorem, kwasem siarkawym lub innym środkiem redukcyjnym, przyczem otrzymać można potasowiec zpowrotem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania azotanu potasowego przez wymianę chlorku potasowego z kwasem azotowym o stężeniu do 35% HNO_3 , znamienny tem, że ług pokrystaliczny, po oddzieleniu powstałego azotanu potasowego, uwalnia się od zawartej w nim ilości azotu przez redukcję znajdujących się tam połączeń azotowych aż do NO , a to NO przeprowadza się znanymi sposobami znowu w kwas azotowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że działa się małym nadmiarem kwasu azotowego, a ług uwalnia się zanim poddaje się go wzmiankowanej w zastrz. 1 redukcji, od dalszych ilości azotanu potasowego przez wymrożenie, ewentualnie dodając chlorku potasu, przyczem wydzieloną sól dodaje się do mieszanki reakcyjnej, wzmiankowanej w zastrz. 1.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że ług ostudza się wpierw zapomocą zimnego ługu z jednej z poprzed-

nich czynności, a ostateczne oziębienie wykonuje się sztucznie otrzymanym płynem chłodzącym.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tem, że ostateczne ostudzenie wykonuje się, dodając lodu wprost do ługu, przyczem ilość wody początkowo używanej odpowiednio się zmniejsza.

5. Sposób na przeprowadzenie w zastrz. 1 wzmiankowanej redukcji kwasu azotowego na *NO* zapomocą chlorku żelazowego i odpędzenie utworzonego *NO* przy pomocy podgrzania oraz dalszej jego przeróbki znanemi sposobami na kwas azotowy.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że oddziela się $\frac{2}{3}$ po redukcji otrzymanego wolnego od azotu roztworu, redukując w nim znajdujący się chlorek żelazowy, celem użycia go w następnej operacji do redukowania kwasu azotowego w ługu.

7. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że oddestylowuje się wolny kwas solny, znajdujący się w bezazotowym roztworze według zastrz. 5, a redukuje się chlorek żelazowy w pozostałości odpowiedniemi środkami redukcyjnymi, jak żelazo, siarkowodór, kwas siarkawy i inne, zpowrotem na chlorek żelazawy, celem zużycia go przy następnej operacji do redukcji kwasu azotowego w ługu pokrytalicznym.

8. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że używa się zamiast chlorku żelazowego innej substancji np. miedzi, która redukuje kwas azotowy do *NO*.

Kali-Industrie
Aktiengesellschaft.
Carl Theodor Thorssell.
August Kristensson.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.