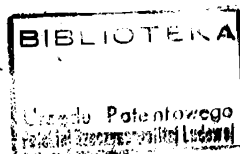


URZĄD PATENTOWY



C07c 53/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20445.

Kl. 12 o, 11.

Rudolph Koepp & Co. Chemische Fabrik A. G.
(Oestrich, Niemcy).

Sposób wytwarzania mrówczanu potasu.

Zgłoszono 22 czerwca 1933 r.

Udzielono 27 sierpnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 11 sierpnia 1932 r. dla zastrz. 1, 5; 25 czerwca 1932 r. dla zastrz. 2, 3 i 4 (Niemcy).

Znany jest oddawna sposób wytwarzania mrówczanów potasowców przez działanie tlenkiem węgla przy podwyższonym ciśnieniu i w wyższych temperaturach na mieszaniny siarczanu potasowca i wapna w wodnym środowisku.

Sposób ten stosuje się oddawna do wytwarzania technicznego mrówczanu sodu. Okazało się jednak, że nie udaje się w analogiczny sposób wytwarzać mrówczanu potasu, gdyż przy wykonywaniu tego sposobu z zastosowaniem siarczanu potasu powstają zbyt poważne straty tego drogiego materiału wyjściowego.

Doświadczenia wykazały, że przy działaniu tlenku węgla na mieszaninę równoważ-

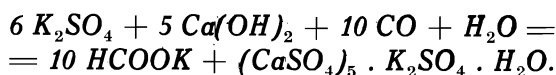
nych ilości siarczanu potasu i wapna w środowisku wodnym przy podwyższonym ciśnieniu i w wyższych temperaturach powstają, prócz mrówczanu potasu i mrówczanu wapnia, ciała, zawierające potas w postaci trudno rozpuszczalnej i prawie niezdolnej do reakcji.

Ciała te, jak stwierdzono, zawierają, w zależności od warunków pracy, mniejsze lub większe ilości soli podwójnej, złożonej z pięciu cząsteczek siarczanu wapnia i jednej siarczanu potasu (CaSO_4)₅ · K_2SO_4 · H_2O . Wskutek tworzenia się tej soli podwójnej straty potasu mogą wynieść do 20%. Otóż niespodziewanie okazało się, że przy odpowiednio celowej pracy można przebieg two-

rzenia się mrówczanu przeprowadzić przy dużych szybkościach reakcyjnych i bezpośrednio otrzymywać roztwory o wysokiej zawartości mrówczanu potasu, praktycznie wolne od mrówczanu wapnia. Poza tem stwierdzono, że jest rzeczą możliwą odzyskiwać potas przez dalszą przeróbkę otrzymanej początkowo soli podwójnej, t. j. $(CaSO_4)_5K_2SO_4$.

Według wynalazku stosuje się siarczan potasu w takich ilościach, że wystarczają one do utworzenia i mrówczanu potasu i wymienionej soli podwójnej.

Jeśli działać tlenkiem węgla na mieszaninę siarczanu potasu z wapnem w stosunku np. 6 K_2SO_4 i 5 $Ca(OH)_2$ w roztworze wodnym, to otrzymuje się wysokowartościowy roztwór mrówczanu potasu i sól podwójną w myśl równania:



Przykład I. 209 g K_2SO_4 i 56,2 g wapna traktuje się tlenkiem węgla w 600 cm³ wody w temperaturze 170°C i przy ciśnieniu 13,6 atm. Otrzymuje się około 600 cm³ 28%-ego roztworu mrówczanu potasu, praktycznie wolnego od mrówczanu wapnia, i 170 g osadu podwójnej soli potasowo-wapniowej.

Przy wykonywaniu sposobu należało zwalczać trudności, polegające na tem, że przy mieszaniu wapna żrącego i siarczanu potasu powstają, już przy stosunkowo słabym stężeniu, masy lepkie, a nawet ciastowate. Ta niezwykła lepkość nie tylko utrudnia pracę pomp, ale wpływa również ujemnie na zdolność pochłaniania tlenku węgla.

Stwierdzono, że można te trudności usunąć, stosując bardzo płynne mieszaniny wapna żrącego z siarczanem potasu, otrzymywane przez dodawanie do tych mieszanin w czasie ich tworzenia lub po ich otrzymaniu elektrolitów. Jako elektrolity mogą być stosowane np. chlorek potasu, siarczan so-

du, chlorek wapnia, mrówczan wapnia, mrówczan sodu, wodorotlenki potasowców lub też mrówczan potasu. Stosowanie mrówczanu potasu daje specjalne korzyści, gdyż roztwory mrówczanu potasu, powstające podczas przeprowadzania procesu, nie są zanieczyszczone ciałami obcymi. Ilość dodawanych elektrolitów, niezbędna do uzyskania dostatecznej płynności mieszaniny wyjściowej, zależy z jednej strony od rodzaju elektrolitu, z drugiej zaś strony — od stężenia mieszaniny. Zamiast dodatku obcych elektrolitów można również zastosować siarczan potasu. W tym przypadku jednak, ponieważ siarczan potasu nie rozpuszcza się w zwykłej temperaturze w dostatecznym stopniu w wodzie, należy pracować w temperaturze co najmniej 50°C, aby ilości siarczanu potasu, niezbędne do wytworzenia działania elektrolitycznego, przeszły do roztworu i pozostały w tym stanie.

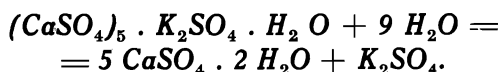
Przykład II. 14 kg palonego wapna gasi się 70 l wody i miesza z roztworem 30 kg mrówczanu wapnia (lub mrówczanu potasu) w 180 l wody oraz wprowadza, wolno mieszając, 52 kg zmielonego siarczanu potasu. Otrzymaną dostatecznie płynną masę poddaje się traktowaniu tlenkiem węgla, jak w przykładzie I.

Przykład III. 14 kg palonego wapna gasi się wodą i rozcieńcza do ilości 250 l. Takie mleko wapienne ogrzewa się do 80°C i wprowadza doń stopniowo 52 kg zmielonego siarczanu potasu, zwracając uwagę, aby w czasie tej czynności temperatura nie spadła poniżej 80°C. Również i w tym przypadku otrzymuje się dobrze płynną masę, łatwo przelewającą się, którą przerabia się dalej tak, jak w przykładzie I.

Sól podwójna, otrzymywana jako produkt uboczny przy działaniu tlenku węgla na płynną mieszaninę wapna i siarczanu potasu według przykładu I, może być użyta do dalszej przeróbki w celu odzyskania potasu.

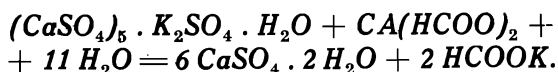
W celu przeróbki tej soli oddziela się ją

od roztworu mrówczanu potasu i miesza z wodą w nieco podwyższonej temperaturze. Następuje wtedy rozkład według równania



Roztwór siarczanu potasu, oddzielony od strąconego gipsu, może być użyty do wytwarzania mrówczanu potasu.

Można również bezpośrednio przerabiać podwójną sól zapomocą nadmiaru mrówczanu wapnia na mrówczan potasu i gips według równania:



Można też postępować w ten sposób, że podwójną sól poddaje się, mieszając, w obecności siarczanu potasu i wapna działaniu tlenku węgla w podwyższonej temperaturze przy podwyższonym ciśnieniu. Powstają wtedy mieszaniny, które obok mrówczanu potasu i mrówczanu wapnia zawierają praktycznie więcej siarczanu wapnia.

Przykład. IV. Osad soli podwójnej, otrzymany według przykładu I, po dodaniu doń 44,4 g K_2SO_4 i 35 g wapna oraz 600 cm³ wody poddaje się w temperaturze 170°C ponownie działaniu tlenku węgla. Otrzymuje się roztwór, zawierający 12,5% mrówczanu potasu i około 4% mrówczanu wapnia, który po oddzieleniu od osadu może być użyty zamiast wody do przygotowywania mieszaniny siarczanu potasu z wapnem żrącym według przykładu I, przyczem, oczywiście, ilość obecnego mrówczanu wapnia musi być uwzględniona przy odmierzaniu ilości wapna żrącego. Uzyskuje się w ten sposób wzbogacenie roztworów w mrówczan potasu do 40%. Osad, oddzielony od płynu reakcyjnego, zawiera wtedy tylko nieznaczne ilości siarczanu potasu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mrówczanu potasu przez działanie tlenkiem węgla na siarczan potasu i wapno w wodnym środowisku przy podwyższonym ciśnieniu i podwyższonej temperaturze, znamienny tem, że stosuje się taką ilość siarczanu potasu, aby otrzymać z jednej strony roztwór, zawierający tylko mrówczan potasu, z drugiej zaś osad soli podwójnej o wzorze $(CaSO_4)_5 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$, który następnie oddziela się od roztworu mrówczanu potasu i rozkłada na siarczan wapnia i siarczan potasu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w celu zwiększenia płynności wodnych mieszanin wapna żrącego z siarczanem potasu przestrzega się, aby w mieszaninach tych w czasie ich wytwarzania lub po ich utworzeniu były obecne elektrolity.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że utrzymuje się temperaturę co najmniej 50°C, dzięki czemu przechodzą do roztworu lub powstają w nim dostateczne ilości siarczanu potasu, wystarczające do działania w charakterze elektrolitu.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamienny tem, że w celu spowodowania obecności elektrolitów do mieszaniny dodaje się soli takich, jak chlorek potasu, siarczan sodu, chlorek wapnia, mrówczan potasowy lub wodorotlenki potasowców.

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, znamienny tem, że sól podwójną, oddzieloną od roztworu mrówczanu potasu, poddaje się działaniu tlenku węgla w obecności siarczanu potasu i wapna w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu.

Rudolph Koepp & Co.
Chemische Fabrik A.-G.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

