

URZĄD PATENTOWY



601d 1/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 26423.

Kl. 12<sup>1</sup>, 13.

12b, 1/20

Solvay & Cie  
(Bruksela, Belgia).**Sposób wytwarzania wodorotlenków potasowców z chlorków potasowców.**

Zgłoszono 5 listopada 1936 r.

Udzielono 29 marca 1938 r.

Pierwszeństwo: 13 grudnia 1935 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy wytwarzania wodorotlenków potasowców z chlorków potasowców.

Wiadomo, że w układzie  $H_2O-BaO-Na_2O-NaCl-BaCl_2$  uwodniony zasadowy chlorek baru może w temperaturze 30°C istnieć jako trwała faza stała w równowadze z cieczą o składzie odpowiadającym składowi roztworu wodnego, zawierającego wodorotlenek sodu, chlorek sodu i wodorotlenek baru.

Wykryto, że w temperaturach powyżej 40°C reakcja między chlorkiem sodowym a wodorotlenkiem baru przebiega nieoczekiwanie korzystnie, a odpowiednie reakcje zachodzą również w przypadku stosowania chlorków innych potasowców. Podczas gdy

w temperaturze 30°C nie następuje znaczniejsze wytwarzanie się wodorotlenku potasowego z chlorku potasowego i wodorotlenku barowego, to w podwyższonej temperaturze, np. 70 — 80°C, reakcja przebiega zadowalająco w kierunku wytwarzania wodorotlenku potasowego.

Zgodnie z wynalazkiem w celu wytworzenia wodorotlenków potasowców z odpowiednich chlorków potasowców działa się na wodorotlenek baru chlorkiem potasowca w środowisku wodnym w temperaturze powyżej 40°C, a najkorzystniej pomiędzy 50° a 100°C, a wytworzony stały zasadowy chlorek barowy usuwa się z mieszaniny reakcyjnej.

Najlepiej jest prowadzić reakcję w tem-

peraturze między 60 i 80°C, przy czym dolna część tego przedziału temperatur jest bardzo odpowiednia do wytwarzania wodorotlenku sodowego, górna zaś jest najodpowiedniejsza do wytwarzania wodorotlenku potasowego. Jeżeli się pracuje w takich podwyższonych temperaturach, to gorący ług macierzysty z reakcji można oziębć w celu usunięcia części nieprzereagowanego wodorotlenku barowego, którą zawraca się do reakcji, po czym ług macierzysty przerabia się, jak opisano poniżej.

Środowiskami wodnymi, odpowiednimi do użycia podczas reakcji, są: woda, mieszaniny wody z odpowiednimi mieszającymi się z nią cieczami, np. alkoholami, oraz wodne roztwory odpowiednich soli lub substancji zasadowych (np. amoniaku). W odpowiednich mieszaninach metanolu z wodą można otrzymać większe stężenie wodorotlenku potasowca i mniejsze stężenia chlorku potasowca oraz jonu barowego w ługu macierzystym z reakcji, niż w przypadku zastosowania samej wody jako środowiska reakcyjnego. Taką metanolowo-wodną mieszaninę można wytworzyć wprowadzając do metanolu wodorotlenek baru w postaci uwodnionej, np.  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Wodorotlenek baru można wprowadzać do reakcji całkowicie albo częściowo jako tlenek barowy, który ulega uwodnieniu w wodnym środowisku reakcyjnym.

Ług macierzysty z reakcji jest roztworem wodorotlenku potasowca o stężeniu zależnym od warunków reakcji i wykazuje pewną zawartość nieprzereagowanego chlorku oraz związków baru. Oczyszczanie lub stężanie roztworu wodorotlenków potasowców może nie być konieczne, lecz z reguły roztwór ten stęży się i oczyszcza w celu wytworzenia zasadniczo czystego wodorotlenku potasowca albo stężonego roztworu tego wodorotlenku. Najlepszą metodą obróbki roztworu jest odparowanie go (zwykle po uprzednim oziębieniu), aby usunąć jako ciała stałe stosunkowo drobną

zawartość związków baru i praktycznie biorąc całą ilość chlorku potasowca, zawartego w tej cieczy. Aby osiągnąć dokładniejsze wydzielenie, lepiej jest zwykle zamiast odparowania stosować łącznie parowanie z następującym po nim chłodzeniem albo parowanie błyskawiczne, wywoływane gwałtownym obniżeniem ciśnienia. W razie potrzeby można stosować dwa lub większą liczbę stopni parowania i oziębienia z przejściowym oddzielaniem ciał stałych. Gorący ług macierzysty z reakcji można oziębć przed odparowaniem, aby usunąć część nieprzereagowanego wodorotlenku barowego i możliwie także część nieprzereagowanego chlorku potasowca, które zawraca się do reakcji.

Przy przeróbce ługu macierzystego można w odpowiednim momencie włączyć nawęglanie lub siarczanowanie przed parowaniem, podczas niego albo po nim. Wprowadzanie jonu węglanowego lub siarczanowego ma na celu dokładniejsze strącenie baru zawartego w cieczy. Ług macierzysty z reakcji można poddać obróbce mającej na celu osobne odzyskiwanie związków baru i chlorku potasowca, który zawraca się z powrotem do reakcji. Związki baru można również zawrócić do reakcji po przekształceniu ich w tlenek lub wodorotlenek barowy. Ług macierzysty z reakcji można odparować w celu odzyskania całkowitej zawartości związków baru w postaci mieszaniny wodorotlenku barowego z chlorkiem potasowca, którą zawraca się do procesu.

Zasadowy chlorek barowy, wytworzony podczas reakcji, można w razie potrzeby przekształcić w tlenek albo wodorotlenek barowy, nadające się do ponownego użycia w procesie. Zasadowy chlorek barowy przekształca się w stały wodorotlenek barowy przez traktowanie wodą lub wodnym roztworem amoniaku. Zresztą całkowitej przemiany zasadowego chlorku baru nie można na ogół osiągnąć w tym stadium. Większy stopień przemiany osiąga się

przez nawęglanie pozostałego roztworu amoniakalnego lub nieamoniakalnego; jeśli ciecz nie zawiera amoniaku, można ją zadać amoniakiem, albo też do nawęglania można wprost stosować węglan amonu, przy czym osiąga się prawie całkowitą przemianę. Strącony węglan baru praży się i zawraca do reakcji jako tlenek albo wodorotlenek baru. W ten sposób praktycznie biorąc całą ilość wodorotlenku baru może być użyta ponownie. O tym, czy cała ilość, czy też tylko część wodorotlenku barowego jest stosowana ponownie, decydują jedynie warunki ekonomiczne panujące w miejscu fabrykacji. Sposób wytwarzania wodorotlenku potasowców można więc prowadzić jako sposób kołowy lub zasadniczo kołowy.

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego, zaopatrzonego w mieszadło, wprowadza się w temperaturze 80°C 930 części wagowych  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , 220 części  $NaCl$  i 140 części wody. Z naczynia po upływie przeciągu czasu dostatecznego do wytworzenia stanu równowagi usuwa się 565 części zasadowego uwodnionego chlorku barowego o wzorze  $Ba(OH)Cl \cdot 2H_2O$  oraz 725 części ługu macierzystego, złożonego ze 100 części  $NaOH$ , 73 części  $NaCl$ , 139 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  i 412 części wody. A zatem ług macierzysty zawiera 13,8%  $NaOH$ , podczas gdy w temperaturze 30°C największe osiągalne stężenie  $NaOH$  w ługu macierzystym przy użyciu wody, jako rozpuszczalnika, wynosi około 10%. Jeżeli poprowadzi się reakcję w temperaturze nieco niższej, np. nieco powyżej 60°C, to przy odpowiednich ilościach odczynników można osiągnąć stężenie powyżej 20%  $NaOH$  w gorącym ługu macierzystym; stężenia te wzrastają dalej podczas oziębiania i oddzielania stałego wodorotlenku barowego.

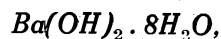
Wspomniane 725 części ługu macierzystego oziębia się do 30°C, a podczas oziębiania wydziela się 116 części stałego  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , przy czym pozostaje 609 części roztworu zawierającego 100 części

$NaOH$  (zawartość  $NaOH$  odpowiada 16,4%), 73 części  $NaCl$ , 23 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  i 412 części wody. Roztwór ten odparowuje się albo też poddaje się obróbce polegającej na odparowaniu z następującym po nim oziębianiem i wtedy praktycznie biorąc całą ilość pozostałego  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  i  $NaCl$  wydziela się i zostaje usunięta.

Wydzielony  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  oraz  $NaCl$  można stosować ponownie w dalszym cyklu procesu, wytworzony zaś w reakcji uwodniony chlorek baru może być przerobiony, jak opisano poprzednio.

Przykład II. Jako odczynniki stosuje się 7418 części wodorotlenku barowego (obliczonego jako  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ), 2042 części  $KCl$  i 3442 części wody; ponadto 3848 części wilgotnych materiałów stałych A i C, opisanych poniżej i zawierających 16% ługu macierzystego oraz 1964 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  i 1277  $KCl$  pochodzących z odzyskiwania opisanego poniżej. Składniki reakcji miesza się w ciągu około 2 godzin w temperaturze 70°C. Następnie całość przesącza się, przy czym otrzymuje się 7142 części wilgotnych materiałów stałych, zawierających 4959 części  $Ba(OH)Cl \cdot 2H_2O$  i około 28% porwanego ługu macierzystego. Wodorotlenek potasu, chlorek potasu oraz wodorotlenek baru można odzyskać z tych wilgotnych materiałów stałych przez wymywanie.

Otrzymuje się 9609 części ługu macierzystego zawierającego 1091 części  $KOH$ , 1385 części  $KCl$ , 1969 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  i 5164 części wody. Po oziębieniu do temperatury około 30°C i po odsączeniu usuwa się 2673 części wilgotnego materiału stałego A, zawierającego 1907 części



392 części  $KCl$  i około 14% ługu macierzystego. Przesącz (około 6936 części) stosuje się w temperaturze 30°C do przemycania strąconych materiałów stałych B, o-

pisanych poniżej, dzięki czemu po przesączeniu otrzymuje się 1175 części wilgotnego materiału stałego C, zawierającego 57 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , 884,6 części  $KCl$  i około 20% ługu macierzystego. Materiały stałe A i C stosuje się w wyżej opisanym stadium reakcji podwójnej wymiany.

Przesącz odparuje się i następnie oziębia do  $20^\circ C$ ; otrzymuje się przy tym 1000 części  $KOH$  w postaci 40%-wego roztworu (zawierającego również około 1%  $KCl$ ) oraz 1345 części strąconych materiałów stałych B, zawierających 57 części  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , 885 części  $KCl$  i około 30% ługu macierzystego. Materiały stałe B przemywa się, jak opisano powyżej i ewentualnie zawraca jako materiał stały C do stadium reakcji podwójnej wymiany.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wodorotlenków potasowców z chlorków potasowców, znamienny tym, że na chlorek potasowca działa się wodorotlenkiem baru w środowisku wodnym w temperaturze powyżej  $40^\circ C$ , najlepiej pomiędzy  $50^\circ$  a  $100^\circ C$ , wytworzony zaś stały zasadowy chlorek barowy usuwa się z mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku wodno-alkoholowym, np. w mieszaninie metanolu z wodą.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku wodno-amoniakalnym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że wodorotlenku baru dodaje się częściowo lub w całości w postaci tlenku baru.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że gorący ług macierzysty z reakcji oziębia się w celu usunięcia części nieprzereagowanego wodorotlenku barowego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że ług macierzysty obrabia się przez odparowywanie.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że ług macierzysty odparowuje się, a następnie ochładza, albo odparowuje błyskawicznie przez gwałtowne obniżenie ciśnienia, wskutek czego następuje ochłodzenie.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że ług macierzysty obrabia się w celu oddzielnego odzyskania związków barowych oraz chlorku potasowca.

9. Sposób według zastrz. 6, 7, znamienny tym, że ług macierzysty z reakcji nawęгла się przed odparowaniem, a otrzymany węglan barowy praży się i zawraca do procesu, jako tlenek lub wodorotlenek baru.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tym, że co najmniej część zasadowego chlorku barowego, oddzielonego od ługu macierzystego, przekształca się na tlenek lub wodorotlenek baru, który zawraca się do procesu.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że zasadowy chlorek baru traktuje się wodą lub wodnym roztworem amoniaku w celu wytworzenia stałego wodorotlenku barowego, który usuwa się i zawraca do procesu.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że ciecz, pozostała po usunięciu stałego wodorotlenku barowego, nawęгла się, a otrzymany węglan baru praży się i zawraca do procesu w postaci tlenku lub wodorotlenku barowego.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że ług macierzysty przed nawęglaniem zadaje się amoniakiem albo też do nawęglania stosuje się węglan amonowy.

Solvay & Cie.

Zastępca: M. Skrzyplowski,  
rzecznik patentowy.