

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **232 252 A5**4(51) **C 01 D 5/02****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 01 D / 274 701 7	(22)	01.04.85	(44)	22.01.86
(31)	06/602036	(32)	19.04.84	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Worthington, Ralph, E.; Magdics, Alex; Stain, Donald B., US
(73)	PRODECO, INC., Mulberry, Florida 33860, P. O. Box 765, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat

(57) Kaliumchlorid und Schwefelsäure werden in einer rezirkulierten wäßrigen Lösung in dem für die Kaliumsulfatproduktion erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Durch die Umsetzung von Kaliumchlorid und Schwefelsäure erzeugter Chlorwasserstoff wird mit Wasser vermischt oder in wasserfreier Form eingedampft. Die resultierende Lösung wird zum Auskristallisieren eines Kaliumsulfatsalzes, vorzugsweise von Kaliumhydrogensulfat, gekühlt. Das Kaliumsulfatsalz wird von der Mutterlauge abgetrennt, und die Mutterlauge wird in den Reaktionsschritt zurückgeführt. Das Kaliumsulfatsalz wird in einer wäßrigen Lösung gelöst und anschließend zur Erzeugung von Kaliumsulfat und einer mit Schwefelsäure angereicherten Mutterlauge zersetzt. Die mit Schwefelsäure angereicherte Mutterlauge wird eingengt und wieder in den Reaktionsschritt zurückgeleitet.

Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Bei den derzeitigen Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat wird von Schwefelsäure ausgegangen, und es wird entweder eine Hochtemperaturreaktion von Kaliumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt oder es werden Lösungsmittel-extraktionstechniken zur Entfernung von Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung bei Verfahren angewandt, bei denen Kaliumchlorid und wäßrige Schwefelsäure umgesetzt werden.

In den US-PS 3.998.935 und 4.045.543 wird die direkte oder indirekte Reaktion von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure in geeigneten Lösungen zur Erzeugung von Kaliumsulfat beschrieben. In der ersten US-PS 3.998.935 wird das Kaliumchlorid mit einer heißen Lösung von Kaliumhydrogensulfat zur Herstellung von Kaliumsulfat umgesetzt, das durch Kühlen der Lösung gewonnen wird. Der erzeugte Chlorwasserstoff verbleibt in der Mutterlauge, die zu einer Produktionsanlage für Kaliumhydrogensulfat zurückgeleitet wird. Die Produktion von Kaliumhydrogensulfat muß etwa 30 bis 50 % über dem verlangten Sulfatausstoß liegen, und es muß eine alternative Verwendungsmöglichkeit für das überschüssige Hydrogensulfat gefunden werden.

In der zweiten US-PS 4.045.543 wird ein Verfahren beschrieben, durch das Kaliumsulfat aus Schwefelsäure und Kaliumchlorid erzeugt wird, die einer verdünnten Lösung, die H^+ , K^+ , Cl^- und

SO_4^{--} Ionen enthält, zugesetzt werden. Um den durch die Reaktion erzeugten Chlorwasserstoff entfernen zu können, muß er von der Lösung abdestilliert werden. Infolge der Betriebsweise des Verfahrens muß eine sehr große Wassermenge entfernt werden, damit der Chlorwasserstoff entfernt werden kann, wodurch sich ein Destillat ergibt, das nur etwa 5 % HCl enthält. Das Wasser muß aus dem Destillat entfernt werden, damit die Chlorwasserstofflösung für den späteren Verkauf oder Gebrauch ausreichend konzentriert werden kann. Eine weitere erhebliche Wassermenge, die der durch die Destillation entfernten gleich ist, wird zum Waschen des Produktes, das heißt des Kaliumsulfats gebraucht, das nach dem Kühlen des Reaktionsgemischs entstanden ist. Insgesamt müssen etwa 10 Tonnen Wasser für jede Tonne erzeugtes Kaliumsulfat verdampft werden.

Ziel der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Kaliumsulfat, bei dem keine großen Mengen überschüssigen Kaliumhydrogensulfats erzeugt werden.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat, bei dem keine sehr großen Wassermengen verdampft werden müssen.

Eine noch weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Kalium-

sulfat, bei dem ein Destillat von Chlorwasserstoff und Wasser erzeugt wird, das im kondensierten Zustand eine im kommerziellen Bereich von etwa 30 % HCl liegende Konzentration hat. Andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung der Erfindung deutlich werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Erfindungsgemäß werden Kaliumchlorid und Schwefelsäure in einer rezirkulierten wäßrigen Lösung in dem für die Kaliumsulfaterzeugung erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Durch die Umsetzung von Kaliumchlorid und Schwefelsäure erzeugter Chlorwasserstoff wird mit Wasser vermischt oder in wasserfreier Form eingedampft. Die resultierende Lösung wird zum Auskristallisieren eines Kaliumsulfatsalzes, vorzugsweise von Kaliumhydrogensulfat, gekühlt. Das Kaliumsulfatsalz wird von der Mutterlauge abgetrennt, und die Mutterlauge wird wieder in den Reaktionsschritt zurückgeleitet. Das Kaliumsulfatsalz wird in einer wäßrigen Lösung gelöst und anschließend zur Erzeugung von Kaliumsulfat und einer mit Schwefelsäure angereicherten Mutterlauge zersetzt. Die mit Schwefelsäure angereicherte Mutterlauge wird zur Entfernung wenigstens eines Teiles des Wassers eingedampft, und die konzentrierte Mutterlauge wird wieder in den Reaktionsschritt zurückgeleitet.

Gemäß einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel wird die durch die Umsetzung von Kaliumchlorid und Schwefelsäure erzeugte Reaktionslösung zur Entfernung von Chlorwasserstoff und zumindest eines Teiles des Wassers eingedampft, und die Dämpfe werden zur Erzeugung einer Chlorwasserstoffsäurelösung kondensiert. Die resultierende Lösung wird zum Auskristallisieren von Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) gekühlt. Das Kaliumhydrogensulfat wird von der Mutterlauge abgetrennt,

die wieder in den Reaktionsschritt zurückgeleitet wird. Das Kaliumhydrogensulfat wird in einer aus einem späteren Schritt des Verfahrens stammenden rezirkulierten Mutterlauge gelöst, um ein Kaliumsulfatdoppelsalz ($K_3H(SO_4)_2$) auszukristallisieren. Das Kaliumsulfatdoppelsalz wird von seiner Mutterlauge abgetrennt und in einer wäßrigen Lösung gelöst. Kaliumsulfat (K_2SO_4) kristallisiert in der Lösung und wird von seiner Mutterlauge abgetrennt. Die abgetrennte Mutterlauge wird zum Lösen der Kaliumhydrogensulfatkristalle rezirkuliert. Die nach dem Auskristallisieren des Kaliumsulfatdoppelsalzes zurückbleibende Mutterlauge wird eingedampft, um zumindest einen Teil des Wassers zu entfernen, und die konzentrierte Mutterlauge wird dem Reaktionsschritt wieder zugeführt.

Fig. 1 zeigt ein Phasendiagramm, das die aus einem Reaktionsgemisch von Schwefelsäure und Kaliumchlorid bei 50 °C gebildeten Produkte zeigt; und

Fig. 2 zeigt ein Fließschema eines erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem Kaliumchlorid und Schwefelsäure durch einen Prozeß in Kaliumsulfat umgewandelt werden, in dem die Zwischenverbindung Kaliumhydrogensulfat erzeugt und anschließend zersetzt wird.

Es wurde gefunden, daß es je nach dem Verhältnis von Wasserstoffionen zu Kaliumionen in der Lösung möglich ist, K_2SO_4 , $K_3H(SO_4)_2$, $KHSO_4$ oder $KH_3(SO_4)_2$ aus Reaktionsgemischen von Schwefelsäure und Kaliumchlorid auszukristallisieren. Der Konzentrationsbereich kann für jedes dieser Produkte aus dem Phasendiagramm in Fig. 1 bestimmt werden. In dem Maße, wie die Azidität der Gleichgewichtslösung zunimmt, verändert sich das in dem Reaktionsgemisch erzeugte Produkt. Nach Fig. 1 ist in Zone A K_2SO_4 oder $K_3H(SO_4)_2$ die erzeugte Substanz.

In Zone B wird KHSO_4 gebildet und in Zone C handelt es sich bei den gebildeten Substanzen um $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ oder $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In Zone A ist die Konzentration von Chlorwasserstoff in dem Reaktionsgemisch so gering, daß große Wassermengen entfernt werden müssen, damit die erzeugte HCl entfernt werden kann. Das ist unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit und der Energieeinsparung nicht attraktiv.

In Zone B müssen wie in Zone A große Wassermengen entfernt werden, bis die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung etwa 0,6 bis 0,8 g je 100 g Lösung erreicht. Über diesen Konzentrationsbereich von Wasserstoffionen hinaus kann immer stärker konzentrierte Chlorwasserstoffsäurelösung von dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, um die in Form von Kaliumchlorid dem Reaktionsgemisch zugesetzten Chloridionen zu gewinnen. Bei über etwa 1 g/100 g Lösung liegenden Konzentrationen von Wasserstoffionen und in Zone C ist die Erzeugung von wasserfreiem Chlorwasserstoff direkt aus der Reaktionslösung möglich. Man sollte beachten, daß der Partialdruck von Chlorwasserstoff in dem vom Reaktionsgemisch destillierenden Dampf abnimmt, wenn der Chlorwasserstoffgehalt der Lösung sinkt und der Gesamtgehalt an Gelösten steigt. In einem Chargenverfahren wird daher die Anfangskonzentration der kondensierenden Chlorwasserstoffsäure immer höher als die des kondensierenden fertigen Materials und natürlich die der resultierenden gesammelten gemischten Säure sein.

Erfindungsgemäß wird ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung von Kaliumsulfat aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure zur Verfügung gestellt, das bei Temperaturen unter etwa 130°C abläuft. Obwohl das Verfahren durchweg in den im Phasendiagramm von Fig. 1 dargestellten Zonen A, B und C ablaufen kann, ist es durch die oben genannten Einschränkungen

unwirtschaftlich, in Zone A zu arbeiten, obwohl die Produkte, K_2SO_4 und $K_3H(SO_4)_2$ in dieser Zone die geringste Zurückleitung von Schwefelsäure erforderlich machen.

In Zone B kann ein Verfahren, bei dem Kaliumhydrogensulfat als Zwischenprodukt der Reaktion erzeugt wird, ohne weiteres zur Erzeugung von 20°B Chlorwasserstoffsäure, einem üblichen Handelsartikel, ausgeführt werden. Unter diesen Bedingungen liegt die Rückführung von Säure zur Reaktionslösung höher als in Zone A, aber die zurückgeleitete Säure hat eine höhere Konzentration. Daher ist eine gewisse Eindampfung erforderlich, bevor die Rückführung der durch Rekristallisation der Zwischenverbindung Kaliumhydrogensulfat erzeugten Lösung erfolgen kann, um Kaliumsulfat zu erzeugen.

In Zone C ist die Produktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff als Nebenprodukt möglich, allerdings muß nach der Kristallisation des Kaliumsulfatdoppelsalzes $KH_3(SO_4)_2$ zu K_2HSO_4 eine große Säuremenge zurückgeleitet werden. Da dieser Rücklauf unbedingt wasserfrei sein muß, ergeben sich für den Verdampfer schwerwiegende Probleme hinsichtlich des Konstruktionsmaterials, und es sind hohe Temperaturen und eine hohe Energiezufuhr erforderlich.

In Zone B oder C erzeugtes Kaliumsulfat verlangt erheblich weniger, 40 bis 50 % weniger, Eindampfung je erzeugte Tonne K_2SO_4 als erforderlich wäre, wenn Kaliumsulfat über Zone A erzeugt würde. Durch das Arbeiten in Zone B oder C werden daher die hohen Energiekosten, die für den Betrieb in Zone A notwendig wären, wie in US-PS 4.045.543 beschrieben wird, erheblich gesenkt, und dadurch wird eine wirtschaftliche Herstellung von Kaliumsulfat ermöglicht.

In der ersten Stufe des Verfahrens werden Kaliumchlorid und Schwefelsäure in einer im Kreislauf fließenden wäßrigen Lösung in dem für die Erzeugung von Kaliumsulfat erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Theoretisch wird zur Bildung von Kaliumsulfat ein Molverhältnis von Kaliumchlorid zu Schwefelsäure von 2:1 verlangt. Die Reaktionslösung enthält vorzugsweise etwa 0,6 bis 1,4 Gramm, noch besser etwa 0,75 bis 0,85 Gramm, H^+ je 100 g Lösung. Die Reaktion wird bei einer unter etwa 130 °C liegenden Temperatur in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vorgenommen. Chlorwasserstoff wird kontinuierlich aus dem System entfernt. In dieser Stufe des Verfahrens wird im wesentlichen der gesamte während der Umsetzung von Kaliumchlorid und Schwefelsäure erzeugte Chlorwasserstoff entfernt. Theoretisch wird etwa 1 Mol Chlorwasserstoff für jedes Mol des als Ausgangsmaterial eingesetzten Kaliumchlorids entfernt.

Nach der Entfernung der HCl wird die Reaktionslösung auf etwa 0 bis 50 °C abgekühlt. Dadurch fällt ein festes Kaliumsulfatsalz aus. Wie oben erläutert, wird durch das Verhältnis der Wasserstoffionen zu den Kaliumionen der Lösung bestimmt, welches Kaliumsulfatsalz ausgefällt wird. Das Kaliumsulfatsalz wird durch ein Filter, eine Zentrifuge oder ein anderes geeignetes Gerät von seiner Mutterlauge abgetrennt. Die Mutterlauge wird wieder in den Reaktionsschritt von Kaliumchlorid und Schwefelsäure zurückgeleitet.

Das als Zwischenverbindung abgetrennte Kaliumsulfatsalz wird durch anschließende Kristallisation zur Erzeugung von Kaliumsulfat und einer mit Schwefelsäure angereicherten Mutterlauge zersetzt. Die mit Schwefelsäure angereicherte Mutterlauge wird zur Entfernung von wenigstens einem Teil des Wassers eingedampft. Dieser Vorgang kann in einem herkömmlichen Verdampfer vorgenommen werden. Die in einem kontinuierlichen

Verfahren aus der Mutterlauge entfernte Wassermenge ist von der für das Betreiben des Reaktionsgefäßes erforderlichen Wassermenge abhängig. Die mit Schwefelsäure angereicherte konzentrierte Mutterlauge wird anschließend wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, in dem die Reaktion von Kaliumchlorid und Schwefelsäure erfolgt.

Gemäß einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel werden Kaliumchlorid und Schwefelsäure in einem Molverhältnis von 2:1 bei einem solchen Verhältnis von Wasserstoffionen zu Kaliumionen in dem Reaktionsgefäß umgesetzt, daß das Kaliumhydrogensulfat beim Kühlen des Reaktionsgemischs auskristallisiert. Die Reaktionslösung wird eingedampft, um teilweise Wasser und Hydrogenchlorid im wesentlichen äquivalent dem dem Reaktionsgefäß zugesetzten Kaliumchlorid zu entfernen. Die HCl/H₂O-Dämpfe werden zur Erzeugung einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure kondensiert. Die Konzentration der Lösung von Chlorwasserstoffsäure beträgt vorzugsweise mehr als etwa 30 % HCl Masse/Masse, besser zwischen etwa 30 und 33 % HCl M/M. Die Konzentration der kondensierten Lösung kann durch Steuerung der Eindampfungsgeschwindigkeit gesteuert werden. Die Eindampfungsgeschwindigkeit wird durch Erhöhen oder Senken der Wärmezufuhr zu der Reaktionslösung gesteuert.

Die Reaktionslösung wird zum Auskristallisieren von Kaliumhydrogensulfat (KHSO₄) gekühlt, und das Kaliumhydrogensulfat wird in einem Filter, einer Zentrifuge oder dergleichen abgetrennt. Die resultierende Mutterlauge wird wieder in das Reaktionsgefäß geleitet, und das Kaliumhydrogensulfat wird unter Verwendung von aus einem anschließenden Schritt zurückgeleiteter Mutterlauge bei 0 bis 25 °C zersetzt. Dadurch kommt es zum Auskristallisieren des Kaliumsulfatdoppelsalzes (K₂HSO₄).

Das kristallisierte K_3HSO_4 wird von seiner mit Schwefelsäure angereicherten Mutterlauge getrennt und unter Verwendung einer wäßrigen Lösung, im allgemeinen Wasser, bei einer Temperatur von etwa 0 bis 25 °C zersetzt. Dadurch kristallisiert Kaliumsulfat (K_2SO_4) aus der Lösung aus. Das kristallisierte Kaliumsulfat wird von der Lösung abgetrennt und in einem herkömmlichen Trockner getrocknet.

Die nach dem Abtrennen des auskristallisierten K_2SO_4 zurückbleibende Mutterlauge wird wieder in den Kreislauf geleitet und zum Zersetzen von Kaliumhydrogensulfat verwendet. Die nach dem Abtrennen des kristallisierten K_3HSO_4 zurückbleibende, mit Schwefelsäure angereicherte Mutterlauge wird zur Entfernung von wenigstens einem Teil der Wassermenge eingedampft. Die konzentrierte Mutterlauge wird anschließend in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, wie oben beschrieben wurde.

In Fig. 2 wird das Fließschema für die Herstellung von Kaliumsulfat aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure mit der dazwischen erfolgenden Bildung und Isolierung von Kaliumhydrogensulfat gezeigt. Kaliumchlorid und Schwefelsäure werden kontinuierlich in einem Molverhältnis von 2:1 durch die Leitungen 12 bzw. 14 in das Reaktionsgefäß 10 geleitet. Durch Leitung 16 wird eine rezirkulierte wäßrige Lösung gleichfalls dem Reaktionsgefäß geführt. Das Reaktionsgefäß wird auf einer geeigneten Temperatur, meistens etwa 130 °C, gehalten, und Chlorwasserstoff und Wasserdampf werden kontinuierlich durch Leitung 18 mit einer solchen Geschwindigkeit abgezogen, daß die kondensierte Flüssigkeit einen HCl-Gehalt von möglichst etwa 32 % M/M hat. Die resultierende Lösung wird durch Leitung 20 in einen Kühler 22 geleitet, in dem die Temperatur auf einen geeigneten Wert (z. B. 25 °C) gesenkt wird, um eine das feste Kaliumhydrogensulfat ($KHSO_4$) enthaltende Aufschlammung zu bilden. Die Aufschlammung gelangt

durch die Leitung 26 in einen Separator 24. Als Separator kann ein Filter, eine Zentrifuge oder dergleichen dienen. Die Mutterlauge vom Separator wird durch die Leitungen 28 und 16 wieder in das Reaktionsgefäß 10 geführt. Im Separator abgetrenntes Kaliumhydrogensulfat gelangt durch Leitung 30 in einen Konversionsreaktor 32. In dem Konversionsreaktor 32 wird Kaliumhydrogensulfat im allgemeinen bei etwa 20 °C unter Verwendung einer dem Separator 32 durch Leitung 34 zugeführten rezirkulierten wäßrigen Lösung zersetzt. Die resultierende Aufschlammung geht durch Leitung 38 in den Separator 36. Bei dem Separator 36 handelt es sich um ein Filter, eine Zentrifuge oder dergleichen. In dem Separator 36 wird festes $K_3H(SO_4)_2$ von seiner Mutterlauge abgetrennt. Das in dem Separator 36 abgetrennte feste $K_3H(SO_4)_2$ geht durch Leitung 40 in einen Zersetzer 42. In dem Zersetzer 42 wird das feste $K_3H(SO_4)_2$ bei einer Temperatur von etwa 20 °C mit durch Leitung 44 zugeführtem Wasser aufgeschlämmt. Das $K_3H(SO_4)_2$ zersetzt sich und ergibt Kaliumsulfat (K_2SO_4) und eine Lösung von Kaliumhydrogensulfat ($KHSO_4$) in Wasser. Die Aufschlammung wird durch Leitung 46 in einen Separator 48 geschickt. Das in dem Separator 48 abgetrennte feste Kaliumsulfat gelangt durch Leitung 50 in einen Trockner 52, um ein hochwertiges Kaliumsulfat zu erzeugen, das durch Leitung 54 aus dem System abgezogen wird. Die im Separator 48 entstandene Mutterlauge wird durch Leitung 34 in den Konversionsreaktor 32 geführt. Die in Separator 36 erzeugte Mutterlauge wird in den Verdampfer 56 geleitet, in dem Wasser durch Leitung 58 vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit entfernt wird, die der der Zuleitung in den Zersetzer 42 gleich ist. Tatsächlich kann das Kondensat aus dem Verdampfer 56 auf Wunsch in den Zersetzer 42 geleitet werden.

Ausführungsbeispiele:

Durch die folgenden nicht einschränkenden Beispiele soll die Erfindung weiter erläutert werden:

Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Herstellung von Kaliumhydrogensulfatkonzentrationen in Zone B des in Fig. 1 gezeigten Phasendiagramms erläutert. Chlorwasserstoffsäure und Wasser, chargenweise unter Reaktionsbedingungen destilliert, hat eine unterschiedliche Zusammensetzung.

Die Herstellung von Kaliumhydrogensulfat erfolgte durch die Zugabe von 37,3 Gramm Kaliumchlorid und 50,5 Gramm Schwefelsäure (97 %ig) bei Raumtemperatur zu 355 Gramm einer aus einer vorhergehenden Charge stammenden KreislaufLösung, die 4,5 % Kalium, 17,1 % Sulfat und 10,7 % Chloridionenkonzentration aufwies. Die Temperatur wurde auf eine Höhe gebracht, bei der die Destillation von Chlorwasserstoff und Wasserdampf bei einer Temperatur von etwa 125 °C möglich war. Das Destillat wurde gesammelt und nach dem Sammeln von 28,4, 56,2 und 94,4 Gramm Destillat in bezug auf die Konzentration von Chlorwasserstoffsäure analysiert. Die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure betrug bei den drei Destillaten 36,2 %, 26,6 % bzw. 22,0 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung der 94,9 Gramm Destillat war 29,2 % HCl. Vor dem Auskristallisieren von Kaliumhydrogensulfat wurden 25,7 Gramm Destillat und 50,2 Gramm Wasser in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Diese zurückgeleiteten Mengen stellen den Ersatz für die aus der Reaktionslösung entfernte überschüssige Chlorwasserstoffsäure und den Ersatz für das aus der Reaktionslösung entfernte Wasser dar.

Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur (etwa 20 °C) gekühlt. Das Gemisch wurde filtriert und die Feststoffe wurden anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen. Das gewaschene Produkt wurde getrocknet und ergab 54,6 Gramm Kaliumhydrogensulfat, das 28,9 % Kalium, 69,7 % Sulfat und 0,0 % Chlorid enthielt (KHSO_4 erfordert K, 28,7 %; SO_4 , 70,6 %).

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird gezeigt, daß Kaliumhydrogensulfat und wasserfreier Chlorwasserstoff ebenfalls in Zone B des Phasendiagramms von Fig. 1 erzeugt werden können.

Es wurde eine Reaktionslösung hergestellt, indem bei Raumtemperatur 144,5 Gramm Wasser, 356 Gramm Schwefelsäure, 15 Gramm Kaliumsulfat und 39,5 Gramm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (38 %ig) vermischt wurden. Kaliumhydrogensulfat wurde durch langsame Zugabe von 37,3 Gramm Kaliumchlorid zu dem obigen Gemisch zubereitet. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erhitzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten. Chlorwasserstoff wurde über den gesamten Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C freigesetzt. Die Lösung wurde bei etwa 70 °C klar. Die Lösung wurde auf 20 °C abgekühlt und filtriert, und die Feststoffe wurden gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt ergab eine Masse von 68 Gramm (Ausbeute 100 %) und enthielt 27,8 % Kalium, 68,5 % Sulfat und 0,0 % Chlorid (KHSO_4 erfordert K, 28,7 %; SO_4 , 70,6 %). Das Filtrat wurde anschließend auf 0 °C abgekühlt und filtriert. Die bei 0 °C ausgefällten Feststoffe wurden gewaschen und getrocknet. Dieses getrocknete Produkt ergab eine Masse von 13,4 Gramm und enthielt 27,4 % Kalium, 65,9 % Sulfat und 0,0 % Chlorid. Das zweite Filtrat (524,4 Gramm) enthielt 68,2 % Schwefelsäure, 67,8 % Sulfat, 0,6 % Chlorid und 0,0 % Kalium.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird gezeigt, daß Kaliumhydrogensulfat, Schwefelsäuredoppelsalz, $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, in Zone C des Phasendiagramms von Fig. 1 erzeugt wird.

Es wurde eine Reaktionslösung hergestellt, indem 25,4 Gramm Wasser, 288,8 Gramm Schwefelsäure (97 %ig) und 33,8 Gramm Kaliumsulfat kombiniert wurden. Die resultierende Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 37,3 Gramm Kaliumchlorid sehr langsam zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde Chlorwasserstoff entwickelt. Nachdem das gesamte Kaliumchlorid zugesetzt war, wurde die Temperatur der Lösung auf 70 °C erhöht, und bei dieser Temperatur klärte sich die Lösung und die Entwicklung von Chlorwasserstoff hörte auf. Die Lösung wurde auf 50 °C abgekühlt, zum Auskristallisieren stehen gelassen und anschließend filtriert. Die nassen Feststoffe ergaben eine Masse von 124,9 Gramm (Ausbeute 97 %) und enthielten 14,0 % Kalium, 76,6 % Sulfat und 0,0 % Chlorid ($\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfordert K_2 , 15,5 %; SO_4 , 76,2 %). Das Filtrat hatte eine Masse von 196,3 Gramm und enthielt 4,4 % Kalium, 78,0 % Sulfat, 76,6 % Schwefelsäure und annähernd 0,1 % Chloridionen.

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß Kaliumhydrogensulfat bei 0 °C in einer wäßrigen Hydrogensulfatlösung zu Kaliumsulfat-Kaliumhydrogensulfat-Doppelsalz zersetzt werden kann.

Eine synthetische Filtratlösung von der Kaliumsulfatkristallisation bei 18 °C wurde durch Vermischen von 1462 Gramm Wasser, 211 Gramm Schwefelsäure und 362 Gramm Kaliumsulfat hergestellt. Die Temperatur der Lösung wurde auf etwa 50 °C gehalten. Dieser Lösung wurden 768 Gramm in einem vorhergehenden Versuch hergestelltes KHSO_4 zugesetzt. Das Gemisch wurde bei 50 °C filtriert. Die Feststoffe wurden getrocknet und ergaben 534,2 Gramm. Die Feststoffe enthielten 36,3 % Kalium und 63,7 % Sulfat. Das Filtrat wurde anschließend

auf 0 °C abgekühlt und filtriert. Diese Feststoffe ergaben 256 Gramm und enthielten 36,2 % Kalium und 63,8 % Sulfat ($K_3H(SO_4)_2$ erfordert K, 37,8 %; SO_4 , 61,9 %). Das nach dem Auskristallisieren bei 0 °C gewonnene Filtrat ergab eine Masse von 1953,3 Gramm und enthielt 5,2 % K, 22,4 % Sulfat und 0,1 % Chlorid. Dieses Filtrat wurde zur Herstellung eines Konzentrates für die Beispiele 6 und 7 verwendet.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird gezeigt, daß Kaliumsulfat-Kaliumhydrogensulfat-Doppelsalz mit Wasser zersetzt werden kann und Kaliumsulfat und eine wäßrige Hydrogensulfatlösung ergibt.

Kaliumsulfat wurde durch Zugabe von 779,5 Gramm Kaliumsulfat-Kaliumhydrogensulfat-Doppelsalz zu 886 Gramm Wasser hergestellt. Dieses Gemisch wurde eine Stunde lang auf 18 °C gehalten. Das Gemisch wurde filtriert, und die Feststoffe wurden gewaschen und getrocknet. Das gewaschene Produkt ergab eine Masse von 428,5 Gramm (Ausbeute 97 %) und enthielt 44,2 % Kalium, 55,2 % Sulfat und 0,0 % Chlorid (K_2SO_4 erfordert K, 44,8 %; SO_4 , 55,2 %). Das Filtrat hatte eine Masse von 1193 Gramm und enthielt 7,2 % Kalium, 18,7 % Sulfat, 10,9 % Schwefelsäure und 0,0 % Chloridionen.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wird die Möglichkeit der Rückleitung von Filtrat aus der Zersetzung von Kaliumhydrogensulfat demonstriert. Es zeigt außerdem, daß die Chlorwasserstoffsäure-Kopfprodukte mit einer Konzentration von 32 % gesammelt werden können.

342,3 Gramm des in Beispiel 4 beschriebenen Hydrogensulfat-Schwefelsäure-Filtrates wurden destilliert und 199,3 Gramm Wasser gesammelt. Das Konzentrat (143 Gramm) wurde mit 598 Gramm rezirkulierter Filtratlösung vermischt, deren Zusammensetzung etwa 1,2 % Kalium, 25,7 % Sulfat und 8,5 % Chloridionen aufwies. Dem obigen Gemisch wurden 24,5 Gramm Schwefelsäure (97 %ig) und 37,3 Gramm Kaliumchlorid zugesetzt. Dieses Gemisch wurde auf etwa 120 bis 130 °C erhitzt, wobei ein Dampf mit einer Dampftemperatur von etwa 107 °C entstand. 65,2 Gramm Destillat wurden gesammelt, das 31,45 % Chlorwasserstoffsäure enthielt. Das überschüssige Chlorwasserstoffsäuredestillat (6,9 Gramm) wurde in das Bodenprodukt zurückgeleitet, und die Lösung wurde auf etwa 20 °C abgekühlt. Dieses Gemisch wurde filtriert, und die Feststoffe wurden anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Die Kaliumhydrogensulfat-Feststoffe ergaben eine Masse von 125,9 Gramm und enthielten 29,2 % Kalium, 69,5 % Sulfat und 0,0 % Chlorid (KHSO_4 erfordert K, 28,7 %; SO_4 , 70,6 %). Die Filtratlösung ergab 576,9 Gramm und enthielt 1,16 % Kalium, 25,7 % Sulfat und 8,5 % Chlorid.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird gleichfalls die Möglichkeit demonstriert, Filtrat von der Zersetzung von Kaliumhydrogensulfat zurückzuführen und als Nebenprodukt Chlorwasserstoffsäure mit einer handelsüblichen Konzentration (annähernd 32 %) zu sammeln. Außerdem wird darin gezeigt, daß Kaliumchlorid mit handelsüblicher Qualität als das Kaliumausgangsmaterial verwendet werden kann.

Wieder wurden 342,3 Gramm Filtrat von der Kaliumhydrogensulfatzersetzung in Beispiel 4 destilliert, bis 199,3 Gramm

Wasser gesammelt worden waren. Das Bodenprodukt, etwa 143 Gramm, wurde mit 598 Gramm zurückgeleiteter Lösung aus einem vorhergehenden Versuch vermischt. Diesem Gemisch wurden 24,5 Gramm Schwefelsäure und 38,1 Gramm Kaliumchlorid handelsüblicher Qualität, das 98 % enthielt, zugesetzt. Dieses Gemisch wurde bei etwa 120 °C bis 130 °C umgesetzt, bis 77,3 Gramm Destillat gesammelt worden waren. Die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in dem Destillat betrug 30,9 %. 17,8 Gramm des Destillats wurden in das Bodenprodukt zurückgeführt, und die Lösung wurde auf etwa 20 °C abgekühlt. Dieses Gemisch wurde filtriert. Die Feststoffe wurden anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Die getrockneten Feststoffe ergaben eine Masse von etwa 109,4 Gramm und enthielten 30,6 % Kalium, 68,9 % Sulfat und weniger als 0,1 % Chlorid (KHSO_4 erfordert K, 28,7 %; SO_4 , 70,6 %). Das Filtrat hatte eine Masse von 581,1 Gramm und enthielt 1,5 % Kalium, 27,0 % Sulfat und 8,2 % Chlorid.

Wie die Fachleute leicht erkennen werden, können an dem oben beschriebenen Verfahren Veränderungen vorgenommen werden, ohne vom Inhalt und Geltungsbereich der Erfindung abzuweichen. Es ist also verständlich, daß die Erfindung nicht durch die oben beschriebenen genauen Details eingeschränkt wird, sondern nur durch die Definitionen in den angefügten Ansprüchen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat, gekennzeichnet dadurch, daß es folgende Verfahrensschritte umfaßt:

(1) Umsetzen von Kaliumchlorid und Schwefelsäure in einer rezirkulierten wäßrigen Lösung in annähernd dem für die Herstellung von Kaliumsulfat erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis;

(2) Eindampfen von im wesentlichen dem gesamten in Schritt (1) erzeugten Chlorwasserstoff;

(3) Kühlen der aus Schritt (2) stammenden Lösung zum Auskristallisieren eines Kaliumsulfatsalzes;

(4) Abtrennen des Kaliumsulfatsalzes zur Bildung einer ersten Mutterlauge und Rückleitung der ersten Mutterlauge in Schritt (1);

(5) Auflösen des Kaliumsulfatsalzes in einer wäßrigen Lösung und anschließendes Zersetzen des Kaliumsulfatsalzes zur Bildung von Kaliumsulfat und einer mit Schwefelsäure angereicherten zweiten Mutterlauge;

(6) Eindampfen der zweiten Mutterlauge zur Entfernung wenigstens eines Teiles des Wassers; und

(7) Zurückleiten der konzentrierten zweiten Mutterlauge in Schritt (1).

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Rekristallisation in Schritt (5) das Auskristallisieren eines Kaliumsulfatdoppelsalzes, Abtrennen des Kaliumsulfatdoppelsalzes zur Bildung der zweiten Mutterlauge, Auflösen des Kaliumsulfatdoppelsalzes in einer wäßrigen Lösung

zum Auskristallisieren von Kaliumsulfat, Abtrennen des Kaliumsulfates zur Bildung einer dritten Mutterlauge und Zurückleiten der dritten Mutterlauge in Schritt (5) umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Molmenge von in Schritt (2) eingedampftem Chlorwasserstoff im wesentlichen die gleiche ist wie die Molmenge des in Schritt (1) umgesetzten Kaliumchlorids.

4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Wasser mit dem Chlorwasserstoff verdampft wird und das Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasser zur Bildung einer Lösung mit einer Konzentration von über etwa 30 % HCl M/M kondensiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösung eine Konzentration von etwa 30 bis 33 % HCl M/M hat.

6. Verfahren nach Anspruch 1, in dem es sich bei dem Kaliumsulfatsalz um KHSO_4 handelt und das in Schritt (4) abgetrennte KHSO_4 in einer rezirkulierten wäßrigen Lösung gelöst wird, gekennzeichnet dadurch, daß es die weiteren Schritte umfaßt:

(8) Auflösen des in Schritt (4) abgetrennten KHSO_4 in einer zurückgeleiteten wäßrigen Lösung;

(9) Auskristallisieren von K_3HSO_4 aus der von Schritt (8) stammenden Lösung zur Bildung einer zweiten Mutterlauge;

(10) Auflösen des K_3HSO_4 in einer wäßrigen Lösung; und

(11) Auskristallisieren von K_2SO_4 aus der aus Schritt (10)

stammenden Lösung zur Bildung einer dritten Mutterlauge und Zurückleiten der dritten Mutterlauge in Schritt (8).

7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionslösung in Schritt (1) etwa 0,6 bis 1,4 Gramm H^+ je 100 Gramm Lösung enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Kaliumchlorid und Schwefelsäure in Schritt (1) bei einer Temperatur umgesetzt werden, die ausreicht, um $KHSO_4$ in Lösung zu halten.

9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Temperatur um den Siedepunkt der Lösung handelt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösung in Schritt (3) auf eine unter etwa $55^\circ C$ liegende Temperatur abgekühlt wird.

- Hierzu 2 Blatt Zeichnungen -

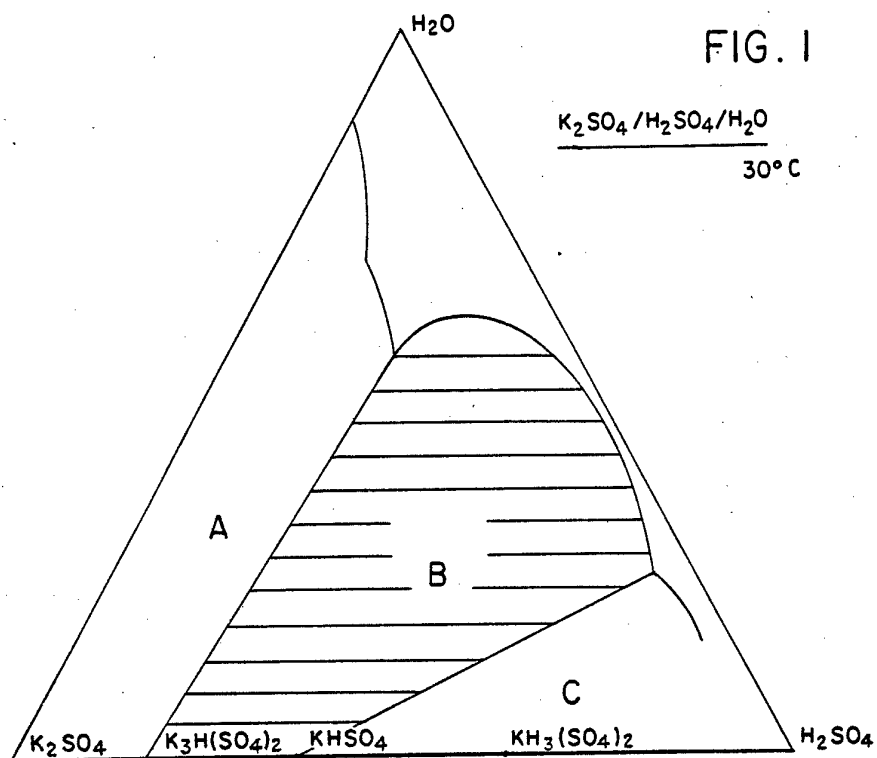
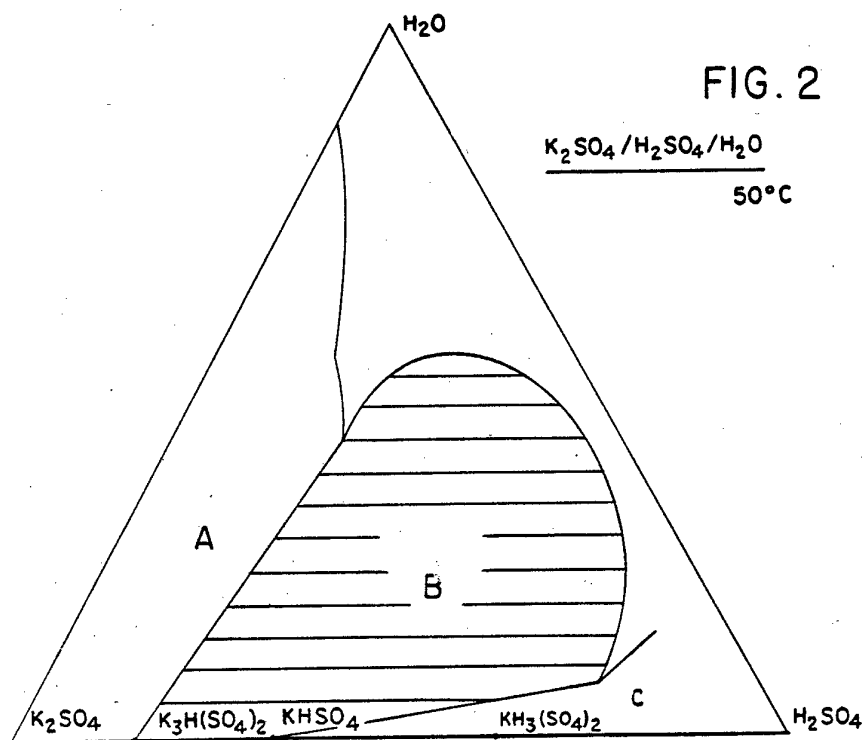


FIG. 3

