

URZĄD PATENTOWY



6070 55/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20169.

Kl. 12 o, 11.

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

Sposób wytwarzania szczawianu potasu z mrówczanu potasu.

Zgłoszono 14 czerwca 1933 r.

Udzielono 29 maja 1934 r.

Pierwszeństwo: 20 czerwca 1932 r. dla zastrz. I—5 i 8—11; 16 września 1932 r. dla zastrz. 6 i 7 (Niemcy).

Jak wiadomo, można szczawiany potasowców otrzymywać przez ogrzewanie odpowiednich mrówczanów. W celu dogodnego wytwarzania szczawianu sodu proponowano ogrzewanie mrówczanu w obecności wodorotlenków potasowców. Jednak próby zastosowania sposobów, używanych do wytwarzania szczawianu sodu, do wytwarzania analogicznie szczawianu potasu, zupełnie niespodziewanie, nie doprowadziły do należytych wyników, gdyż wydajność w najlepszym przypadku nie przekraczała 75%.

Dotychczasowe ujemne wyniki przy wytwarzaniu szczawianu potasu spowodowane były nieznaną rolą, jaką odgrywa w tym procesie z jednej strony ci-

śnienie cząstkowe wodoru, z drugiej zaś obecność wodorotlenku potasowcowego i konieczność regulowania jego ilości.

Stwierdzono mianowicie, że każdej temperaturze reakcji odpowiada każdorazowo określone najwyższe ciśnienie cząstkowe wodoru, które nie może być przekroczone, jeśli się chce uniknąć strat na wydajności. Wynika to np. z następujących doświadczeń.

Próba Nr.	Temperatura reakcji	Ciśnienie wodoru	Wydajność $K_2C_2O_4$
1	420°—450°C	3 Atm.	12%
2	"	2 "	45%
3	"	1 "	70%
4	"	0,5 "	85%

Jak wynika z tych doświadczeń, przy danej temperaturze reakcji wydajność zmniejsza się wraz z wzrastającym ciśnieniem cząstkowym wodoru.

Podwyższenie temperatury reakcji, w celu uzyskania przy ciśnieniu atmosferycznym lepszej wydajności, nie prowadzi do lepszego wyniku, gdyż, przypuszczalnie nasutek rozkładu pierwotnie utworzonego szczawianu potasu, tworzą się znaczne ilości potażu oraz produkty węglowe. Naodwrot, wydajność zwiększa się przy określonym ciśnieniu wodoru i przy podwyższeniu temperatury, jak to wynika z następujących doświadczeń.

Próba Nr.	Ciśnienie cząst- kowe wodoru	Temperatura reakcji	Wydajność $K_2C_2O_4$
5	0,1 Atm.	312°C	1%
6	"	334°C	8%
7	"	338°C	20%
8	"	360°C	97%

Wymienione powyżej wyniki osiągnięto przy stosowaniu mrówczanu potasu z dodatkiem 0,5 ÷ 1% ługu żrącego. Odnosnie drugiej z dwu wyżej wymienionych reguł stwierdzono, że ilość dodanego wodorotlenku potasowca musi być tem większa, im niższa jest temperatura. Można zatem zapobiec zmniejszeniu się szybkości reakcji, wywołanemu spadkiem temperatury, przez zwiększenie dodatku ługu żrącego. Tak np. można przez dodanie 5% wolnego ługu żrącego jeszcze w temperaturze np. 275°C w czasie dostatecznie krótkim uzyskiwać zadawalniające wydajności, podczas gdy przy dodatku 1% w tej samej temperaturze i tym samym czasie trwania reakcji wydajność wynosi poniżej 1%. Jeśli natomiast pracować w nieobecności wolnego wodorotlenku potasowca, to nawet przy najbardziej korzystnej temperaturze i korzystnych innych warunkach pracy wydajności będą bardzo mierne i w najlepszym przypadku nie przekroczą ponad 50% $K_2C_2O_4$.

Przytoczone doświadczenia wskazują wyraźnie, że przy przemianie mrówczanu potasu na szczawian potasu z odszczepieniem się wodoru chodzi o reakcję równowagi, która nietylko uzależniona jest od temperatury, ale również od ciśnienia cząstkowego wodoru i od obecności wodorotlenku potasowca.

Przy wytwarzaniu więc szczawianu potasu z mrówczanu potasu przez jego ogrzewanie należy dbać o obecność wodorotlenku potasu, którego ilość winna być tem większa, im niższa jest temperatura. Poza tem w zależności od każdorazowej temperatury reakcji należy tak ustalać ciśnienie cząstkowe wodoru, żeby podczas całego przebiegu reakcji leżało ono poniżej ciśnienia, odpowiadającego równowadze reakcji.

Najlepszymi okazały się temperatury pracy 260° ÷ 530°C. Powyżej 530°C rozpoczyna się wzrastający wraz ze wzrostem temperatury rozkład szczawianu potasu, przyczem tworzy się potaż i węgiel, podczas gdy poniżej 260° przebieg reakcji jest zbyt wolny. Temu zmniejszeniu się szybkości reakcji można wprowadzić w wyżej opisany sposób w pewnych granicach skutecznie zapobiec, jednak zaleca się w ogólności, w celu zaoszczędzenia na materiałach, nie przekraczać temperatury 260°C.

W granicach 260° ÷ 530°C najbardziej odpowiedniami są temperatury od 300° do 400°C, gdyż w tych temperaturach przy zachowaniu wymienionych reguł można nietylko uzyskać dobre wydajności, ale ma się jeszcze tę korzyść, że szczawian potasu tworzy się w postaci krystalicznej, która ułatwia dalszą jego przeróbkę.

Jak wynika z wyżej powiedzianego, ciśnienie cząstkowe wodoru może być utrzymywane wyższe, o ile stosuje się wyższą temperaturę. Najkorzystniej jednak jest, jak to wynika z podanych doświadczeń, utrzymywać ciśnienie cząstkowe wodoru poniżej 1 Atm. Osiągnąć to można w ten

sposób, że pracuje się przy odpowiednio dobranym ciśnieniu zmniejszonym. Można jednak postępować i w ten sposób, że wprowadza się gaz obojętny, rozcieńczając w ten sposób wodór, zmniejsza się jego ciśnienie cząstkowe. Ulatnianie się wodoru z przesyconej pęcherzykami gazu masy reakcyjnej można z korzyścią ułatwić, prowadząc np. reakcję w aparaturze rurowej, bębnowej lub podobnej, gdzie za pomocą znajdujących się kulek, walców, mieszadeł lub podobnych środków następuje stałe rozdrabnianie pianistej masy reakcyjnej. Celem jest przytem wprowadzanie mrówczanu potasu do uprzednio ogrzanego i znajdującego się pod zmniejszonym ciśnieniem naczynia reakcyjnego stopniowo i w postaci stopionej, jakkolwiek już pewne korzyści daje samo tylko wprowadzanie mrówczanu potasu w postaci stopionej.

Sposób według wynalazku może być również przeprowadzony tak, o ile praca ma się odbywać przy ciśnieniu cząstkowym wodoru powyżej 1 atm, że najpierw przez wtłoczenie do aparatury wodoru ustala się żądane nadciśnienie, a następnie przez usuwanie odpowiednich ilości wodoru w miarę jego powstawania utrzymuje się to nadciśnienie na żądanej wysokości.

W niektórych przypadkach jest również celowe pracować w obecności stałych środków rozcieńczających, które korzystnie jest wprowadzać do naczynia reakcyjnego na początku procesu. Jako taki środek służyć może np. już utworzony szczawian potasu lub też inne ciała chemicznie obojętne.

Według pewnej odmiany wykonywania sposobu można również rozpylać stopiony mrówczan potasu i pyłki tej cieczy wprowadzać do obojętnego gazu, np. azotu, metanu, etylenu, względnie roztopiony mrówczan potasu rozpylać bezpośrednio w takim gazie, który następnie przy wprowadzaniu go do aparatury może służyć za no-

śnik ciepła. Można również, odwrotnie, ogrzany obojętny gaz wdmuchiwać do stopionego mrówczanu potasu i w ten sposób utrzymywać na niskim poziomie ciśnienie cząstkowe wodoru, odprowadzając przytem stale wodór, tworzący się w czasie reakcji. Działanie obojętnego gazu można zwiększać, prowadząc odszczepianie się wodoru z możliwie małą szybkością, co można skutecznie osiągnąć w dostatecznie niskiej temperaturze reakcji.

W dalszym rozwinięciu sposobu według wynalazku stwierdzono, że przy stosowaniu obojętnych gazów, które zawierają tlen lub związki tlenowe, jak np. tlenek węgla, tlenek azotu i podobne, lub też i tlen i związki tlenowe, a więc składniki gazu, po których należałoby się spodziewać, że pozostaną one raczej bez wpływu na reakcję, niespodziewanie wyniki okazały się znacznie gorsze, niż przy stosowaniu gazów obojętnych, wolnych od takich składników. Należy zatem dbać o to, aby gazy obojętne nie zawierały tlenu i związków tlenu, względnie te składniki unieszkodliwić. Osiągnąć to można w najprostszy sposób przez oczyszczanie gazów np. zapomocą odpowiedniej absorpcji. Z drugiej strony unieszkodliwienie wymienionych domieszek może być uzyskane przez to, że zawartość ługów w masie topnej i temperaturę reakcji zwiększa się ponad normy, powyżej wymienione.

Poniżej podane przykłady porównawcze dają bliższe pojęcie o istocie tej odmiany sposobu według wynalazku.

Przykład I. Jeżeli przepuszczać przez masę stopionego mrówczanu potasu z domieszką 3% wolnego ługu żrącego w temperaturze $300^{\circ} - 350^{\circ}$ silny strumień azotu, wolnego od tlenu i związków tlenowych, to masa stopniowo tężeje, przyczem odszczepia się wodór. Po $1 - 1\frac{1}{2}$ godz. zawiera ona około 95% szczawianu potasu.

Przykład II. Jeśli pracuje się w tych samych warunkach, jak w przykładzie I,

z azotem, zanieczyszczonym w 5% tlenem, to uzyskuje się wydajność równą 30%. Im więcej tlenu zawiera azot, tem niższa jest wydajność.

Przykład III. Jeśli pracuje się w tych samych warunkach, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się zamiast azotu tlenek węgla, to masa stopiona wogóle nie stężeje i po upływie $1\frac{1}{2}$ godz. zawiera za ledwie około 20% szczawianu potasu, podczas gdy resztę jej stanowi niezmieniony mrówczan potasu.

Przykład IV. Jeśli się pracuje przy takich samych warunkach, jak w przykładzie I, z azotem, zanieczyszczonym w 25% tlenkiem węgla, to uzyskuje się wydajność około 52%. Wydajność obniża się jeszcze bardziej, jeśli azot zawiera więcej tlenu węgla.

Przykład V. Jeśli pracuje się w warunkach takich, jak w przykładzie IV, z tą różnicą, że zawartość ługów w masie stopionej zwiększono do 10% i temperaturę reakcji podniesiono do około 400°C , to otrzymuje się przy tym samym czasie trwania procesu wydajność około 81%.

Stwierdzenie zależności wydajności od temperatury reakcji i ciśnienia cząstkowego wodoru, względnie od stosunku między ciśnieniem cząstkowym wodoru i ciśnieniem równowagi reakcji pozwala na opracowanie w ramach wynalazku jeszcze jednej odmiany sposobu, która umożliwia pracę ze znacznie większymi ilościami ładunku bez obawy, aby przebieg reakcji mógł być zbyt gwałtowny. Ta odmiana sposobu polega na tem, że ciśnienie cząstkowe wodoru zmniejsza się stale podczas reakcji przy użyciu wyżej opisanych środków w ramach wymienionych wyżej reguł. Jeśli ogrzewać masę stopionego mrówczanu potasu wraz z 1% wolnego ługu przy ciśnieniu atmosferycznem w temperaturze np. 350°C , to nie nastąpi wcale ani wymiana, ani wydzielanie się wodoru, lub też nastąpi to w sposób nader powolny. Jeżeli na-

tomiast przy utrzymywaniu temperatury będzie się wywoływać podciśnienie stale poniżej ciśnienia równowagi reakcji, to reakcja posuwa się w miarę tego, jak podciśnienie się zwiększa.

W celu otrzymywania szczawianów potasowców z odpowiednich mrówczanów przez podgrzewanie proponowano przeprowadzać ten proces w temperaturach poniżej 360°C z rozrzedzonym powietrzem, jak również, aby proces ten przeprowadzać w obecności nie więcej, jak 5% ługów. Przeróbka według tych metod, podanych w literaturze ogólnie dla wytwarzania szczawianów potasowców, doprowadziła jedynie do stwierdzenia, że zadowalniające wydajności szczawianu potasu z mrówczanu potasu, tak samo, jak i według innych znanych metod, uzyskać nie można.

Sposób, doskonale nadający się do stosowania w odniesieniu do mrówczanu sodu, może się nie nadać do wytwarzania innych mrówczanów. Naprzykład, tak blisko z mrówczanem sodu spokrewniona sól, jak mrówczan litu, przy ogrzewaniu jej w warunkach, stosowanych do wytwarzania z mrówczanu sodu szczawianu sodu, nie wydaje ani śladu szczawianu litu (porównaj np. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 49, strona 309). Tak samo np. z mrówczanu magnezu i mrówczanu wapnia przy podgrzewaniu jakichkolwiek ich ilości osiąga się tak samo nikłe wydajności odpowiednich szczawianów (porównaj np. *Berichte* 49, strona 308/9, oraz pracę Merz i Weith, *Berichte* 15, strona 1511/12).

Wymienieni autorzy nawet wskazują na to, że przy wytwarzaniu kwasu szczawowego praktycznie można myśleć tylko o mrówczanie sodu, gdyż przy podgrzewaniu mrówczanu potasu nawet w rozrzedzonej atmosferze przy temperaturze 360°C i przy czasie trwania reakcji pięciu godzin nie otrzymuje się wogóle szczawianu potasu. To samo dotyczy tembardziej znanego sposobu, według którego należy pra-

ćować w temperaturze poniżej 360°C . Jakkolwiek w literaturze sposób ten ogólnie jest określony jako sposób wytwarzania szczawianów przez podgrzewanie mrówczanów, myślano jedynie i rozumieć należało reakcję z mrówczanem sodu. Wynika to jasno już z jednej tylko dla tego sposobu podanej wskazówki, że reakcja przebiega gładko w temperaturze 280°C . Kiedy jednak spróbowano zastosować ten sposób do mrówczanu potasu, to osiągnięto i tu, odpowiednio do wyżej powiedzianego w odniesieniu do pracy Merza i Weitha, całkowicie ujemny wynik. Wymiana z mrówczanem potasu nie ma tu wogóle miejsca nawet wtedy, jeśli się zastosuje 1%-owy dodatek wolnego ługu, stosowany w technice przy pracy z mrówczanem sodu. Mrówczan potasu można przeprowadzić w szczawian potasu tylko wtedy z dobrą pod względem technicznym wydajnością, jeśli będą utrzymane obie reguły wynalazku niniejszego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania szczawianu potasu przez ogrzewanie mrówczanu potasu w obecności wodorotlenku potasowca, znamieny tem, że ilość wodorotlenku należy stosować tem większą, im niższa jest temperatura pracy, przyczem w zależności od każdorazowej temperatury reakcji utrzymuje się ciśnienie cząstkowe wodoru podczas całego przebiegu reakcji niższe od ciśnienia, odpowiadającego równowadze reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ciśnienie cząstkowe wodoru utrzymuje się poniżej 1 Atm.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że ciśnienie cząstkowe wodoru stale obniża się stopniowo w czasie trwania reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamieny tem, że pracuje się przy temperaturach $260^{\circ} \div 530^{\circ}\text{C}$, najkorzystniej między 300° i 400°C .

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, znamieny tem, że ustalenie ciśnienia cząstkowego wodoru uskutecznia się przez wprowadzenie obojętnych gazów.

6. Sposób według zastrz. 1 ÷ 5, znamieny tem, że obojętne gazy pozbawia się uprzednio tlenu i gazowych związków tlenu, jak tlenek węgla, tlenek azotu i podobne, względnie tego rodzaju zanieczyszczenia unieszkodliwia się.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że unieszkodliwianie tlenu lub gazowych związków tlenu w gazach obojętnych uskutecznia się przez zwiększenie ilości ługów w stopionej masie reakcyjnej i podniesienie temperatury reakcji.

8. Sposób według zastrz. 1 ÷ 7, znamieny tem, że mrówczan potasu wprowadza się do naczynia reakcyjnego stopniowo, najlepiej w postaci stopionej.

9. Sposób według zastrz. 1 ÷ 8, znamieny tem, że mrówczan potasu wprowadza się do procesu w bardzo rozdrobnionej postaci zapomocą strumienia obojętnego gazu.

10. Sposób według zastrz. 1 ÷ 9, znamieny tem, że reakcję prowadzi się w obecności stałych środków rozcieńczających, np. już utworzonego szczawianu potasu.

11. Sposób według zastrz. 1 ÷ 10, znamieny tem, że reakcję prowadzi się w znanej aparaturze rurowej lub bębnowej, w której odbywa się ciągłe rozdrabnianie masy reakcyjnej zapomocą kulek, walców, mieszadeł lub podobnych środków.

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