

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 75 (2)

IZDAN 1 DECEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13687

Solvay & Cie., Bruxelles, Belgija.

Proizvodjenje hidroksida alkalnih metala od hlorida alkalnih metala.

Prijava od 6 novembra 1936.

Važi od 1 jula 1937.

Ovaj se pronalazak odnosi na izradu hidroksida alkalnih metala od hlorida alkalnih metala.

U današnje vreme postoje samo dva glavna postupka u industrijskoj primeni za dobijanje hidroksida alkalnog metala počevši od hlorida alkalnog metala. Jedan se takav postupak sastoji u elektrolizi rastvora hlorida, a drugi je posredan postupak, koji obuhvata tretiranje hlorida amonijakno-sodnim postupkom da se dobije karbonat, posle čega se karbonat kaustičira krečom radi stvaranja hidroksida. Našim se pronalaskom ostvaruje jedan nov hemiski postupak za neposredno proizvodjenje hidroksida od hlorida, koji je pogodan za primenu u industrijskim razmerama. Ovaj pronalazak dalje obuhvata i uspostavljanje i primenu optimalnih okolnosti i uslova za izvođenje jednog takvog neposrednog hemiskog postupka i za njegovo obavljanje u obliku cikličnog postupka.

Poznato je da u sistemu $H_2O-BaO-Na_2O-NaCl$, hidratizani bazisni barijum hlorid može postojati kao postojana i čvrsta faza u ekvilibrijumu na temperaturi od $30^\circ C.$, u likvoru čiji sastav odgovara vodenom rastvoru, koji sadrži natrijum hidroksida, natrijum hlorida i barijum hidroksida. U ovom pronalasku mi smo upotrebili i proširili to znanje stvaranjem novog postupka za izradu hidroksida alkalnih metala od hlorida alkalnih metala.

Mi smo našli da se izvorni rastvor, koji ostaje posle odvajanja bazisnog barijum hlorida, može obradivati isparivanjem radi koncentracije kaustičnog alkalnog rastvora i da se relativno mali sadržaj barijuma u tečnosti može tom prilikom izdvo-

ijiti.

Mi smo takode našli da se na temperaturama od preko $40^\circ C.$, reakcija između natrijum hlorida i barijum hidroksida razvija neočekivano povoljno, i da se odgovarajuće reakcije obavljaju i u slučajevima drugih alkalno metalnih hlorida. Tako na primer, za vreme dok se rastvor nalazi na temperaturi od $30^\circ C.$, nema vidne proizvodnje kalijum hidroksida od kalijum hlorida i barijum hidroksida, ali na povišenoj temperaturi, na primer između $70-80^\circ C.$, reakcija se razvija dovoljno u pravcu stvaranja kalijum hidroksida da se omogućuje osnova za komercijalni postupak izrade kalijum hidroksida od kalijum hlorida.

Naš pronalazak, kako se primenjuje na izradu natrijum hidroksida od natrijum hlorida, sadrži sledeće stupnjeve:

(1) Reakciju i između natrijum hlorida i barijum hidroksida u vodenoj sredini radi stvaranja čvrstog barijum hlorida, koji se izdvaja iz reakcione mešavine.

(2) Isparavanje, sa ili bez karbonatiranja ili sulfatiranja izvornog rastvora iz stupnja (1) radi uklanjanja u čvrstom stanju one male količine barijuma, koja se u njemu sadrži, i skoro celokupnog sadržaja natrijum hlorida u tome rastvoru.

Rastvor koji posle nastaje sastoji se od natrijum hidroksida koji je relativno siromašan u natrijum hloridu, i ako se želi može se dalje prečišćavati na poznate načine, na pr., tretiranjem sa natrijum sulfatom (ili sumpornom kiselinom) ili sa natrijum sulfatom i karbonatom, a ako se želi, sirovi ili prečišćeni rastvor može se dalje preradivati radi dobijanja čvrstog natrijum hidroksida.

Pogodne vodene sredine za izvođenje stupnja (1) mogu biti voda, mešavina vode sa pogodnim tečnostima, koje se sa vodom mešaju, kao na pr., alkoholi i rastvori pogodnih soli ili alkalnih materija (ubrajajući tu i gasove, kao amonijak) u njima. U podesnim methanol-vodenim mešavinama moguće je dobiti mnogo veću koncentraciju natrijum hidroksida a manje koncentracije natrijum hlorida i barijumovog jona u izvornom rastvoru za stupanj (1) nego kada bi se upotrebila samo voda kao sredina za reakciju. Takva methanol-vodena mešavina može se dobiti unoseći barijum hidroksid u hidratisanom obliku na pr. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, u methanol. Barijum hidroksid može se davati stupnju (1) u celosti ili delimično u obliku barijum oksida, koji se hidrira u vodenoj reakcionoj sredini.

U stupnju (2), u mesto jednostavnog isparavanja, može se primeniti kombinacija isparavanja kome sledeje rashladivanje, ili brzo samostalno isparavanje, čiji je rezultat rashladivanje, i to ako se želi, u dva ili više stupnja uz međuvremeno izdvajanje čvrstih tela. Karboratisanje ili sulfatisanje može se izvoditi pre, za vreme ili posle isparavanja.

(Pod karbonatisanjem ili sulfatisanjem ima se razumeti uvodenje karboratskog ili sulfatnog jona na makoji pogodan način, i glavni je cilj da se što potpunije staloži sav sadržaj barijuma u rastvoru).

Izvorni rastvor iz stupnja (1) može se tretirati radi dobijanja barijumskog sadržaja odvojeno, a odvojeno natrijum hlorida, koji se docnije na pogodan način može vratiti natrag u postupak. Barijumski sadržaj takode se može vratiti natrag u postupak posle pretvaranja u barijum oksid ili hidroksid. Na taj način, izvorni rastvor iz stupnja (1) može se karbonatisati pre isparavanja, a dobijeni barijum karbonat može se kalcinirati i vratiti natrag u postupak kao barijum oksid ili hidroksid. Alternativno, izvorni rastvor iz stupnja (1) može se ispariti radi dobijanja mešavine barijum hidroksida i natrijum hlorida, koja se posle vraća natrag u postupak.

U primeni na izradu hidroksida alkalnih metala od hlorida alkalnih metala uopšte, a naročito kalijum hlorida, naš pronalazak sadrži stupanj reakcije barijum hidroksida na neki hlorid alkalnog metala u vodenoj sredini na temperaturi od preko $40^{\circ}C$., a najradije između $50^{\circ}C$., i $100^{\circ}C$., radi stvaranja čvrstog bazisnog barijum hlorida, koji se izdvaja iz reakcione mešavine. Od preimućstva je da se reakcija vrši na temperaturi između $60^{\circ}C$., i $80^{\circ}C$., pri čemu je donji deo ovog opsega najpodesniji za

proizvodnju natrijum hidroksida a gornji deo najpodesniji za proizvodnju kalijum hidroksida. Kada se radi na tako visokim temperaturama, vreli izvorni rastvor iza reakcije može se rashladiti radi izdvajanja jednog dela barijum hidroksida, koji nije reagirao, a mogoće takode i jedan deo hlorida alkalnog metala, koji nije zahvaćen reakcijom, i oni se zatim vraćaju natrag radi reakcije, posle čega se izvorni rastvor može tretirati na sličan način, kako je opisano za natrijum hidroksid.

Da bi se povećala ekonomija postupka najradije se vrši konvertovanje bar jednog dela bazisnog barijum hlorida, dobijenog za vreme reakcije, u barijum oksid ili hidroksid, koji se ponova vraćaju u postupak. Prema jednom pogodnom načinu, bazisni barijum hlorid pretvori se u barijum hidroksid tretiranjem sa vodom ili vodenim rastvorom amonijaka. Potpuno pretvaranje bazisnog hlorida uopšte, ne može se postići samo ovim stupnjem, već se veći deo pretvaranja postiže karboratisanjem zaostalog rastvora, bilo da je bez amonijaka ili sa amonijakom; u ovom poslednjem slučaju dobija se bitno potpuno pretvaranje (a ako u rastvoru nema amonijaka, onda se izvorni rastvor može dopuniti amonijakom ili se neki amonijum karbonat može upotrebiti za karbonatisanje). Tako staloženi barijum karbonat kalcinira se i vraća natrag kao barijum oksid ili hidroksid. Na taj način se skoro cela količina barijum hidroksida upotrebi u reakciji i može se izdvajati i pripremiti za ponovnu upotrebu. Da li će se cela količina ili samo jedan deo barijum hidroksida izdvajati i pripremiti za ponovnu upotrebu, zavisiće od ekonomskih okolnosti, koje vladaju na mestu proizvodnje. Naš postupak za izradu hidroksida alkalnih metala može se, na taj način, sprovesti kao cikličan ili bitno cikličan postupak.

Pronalazak se prikazuje, ali se ne ograničava, sledećim primerima; svi su delovi dati po težini.

Primer I.

Stupanj (1).

U jedan reakcioni sud sa mešalicom unesu se, na temperaturi od $30^{\circ}C$., 4150 delova $Ba(OH)_2$ u obliku jednog od njegovih hidrata, koji se sastoje od 120 delova $Ba(OH)_2$ izdvojenih iz izvornog rastvora ovog stupnja, 140 delova izdvojenih iz radnje (a) stupnja (3) i 2630 delova izdvojenih iz radnje (b) stupnja (3); zatim, 3140 delova $NaCl$, koji se sastoje od 1720 delova $NaCl$ izdvojenih iz stupnja (2) i 1420 delova $NaCl$ unesenih kao slani rastvor, i najzad, 7870 delova vode, koju su dodali delom kao slani rastvor, delom kao kristalna voda u $Ba(OH)_2$. Jedan deo celokupnog sadržaja Ba

(OH)₂ može se dodati kao BaO, pa se hidratisanje obavi na licu mesta. Posle dovoljnog vremena, iz suda se izdvoji, razume se posle postignute ravnoteže, 5290 delova bazisnog hidratisanog barijum hlorida, koji odgovara formuli Ba(OH)Cl.2H₂O i izvorni rastvor, koji se sastoji od 940 delova NaOH, 1760 delova NaCl, 120 delova Ba(OH)₂ i 7050 delova vode. Čvrsta tela i rastvor mogu se razdvojiti na makoji podesan način, na primer, filtriranjem ili u centrifugi.

Stupanj (2).

Izvornom rastvoru iz stupnja (1) doda se 75 delova Na₂CO₃, koji stalože 140 delova BaCO₃, i ovaj se barijum karbonat izdvoji, pa se posle kalcinisanja može ponova upotrebiti za dodavanje kao oksid ili hidrokسيد u stupnju (1). Sada se izvorni rastvor ispari, te se stalože 1720 delova NaCl, koji se vraćaju natrag u stupanj (1), i ostane 1000 delova NaOH kao tečnost koja sadrži od prilike 50%-ni rastvor NaOH u vodi i 2% NaCl. Ovaj mali sadržaj soli može se skoro potpuno ukloniti tretiranjem sa natrijum sulfatom, kome sleduje tretiranje sa natrijum karbonatom.

Stupanj (3).

Radnja (a). 5290 delova Ba(OH)Cl.2H₂O razmute se, na temperaturi od 30° C., u pogodnoj količini vode, koja sadrži 400 delova NH₃, tako da se dobiju 1400 delova Ba(OH)₂ kao jedan od njegovih hidrata, i ta se količina izdvaja i vraća u stupanj (1).

Radnja (b). Izvornom rastvoru iz radnje (a) doda se CO₂ u količini dovoljnoj da se staloži sav sadržaj barijuma u obliku karbonata. 3035 delova BaCO₃ dobiju se tim taloženjem, i daju, pri kalcinisanju i hidratisanju (koje se podesno može izvoditi vodenim rastvorom upotrebljenim u stupnju (1)), 2630 delova Ba(OH)₂ u obliku jednog od njegovih hidrata. Na podesan način spoje se 3035 delova BaCO₃ dobijenih gore, i 140 delova dobijenih u stupnju (2), i zajedno se kalciniraju. Amonijak se može ponova uhvatiti na poznate destilacione načine iz rastvora NH₄Cl, koji se dobija na kraju ovog dela stupnja (3).

Primer II.

Sva tri stupnja i upotrebljene količine, potpuno su iste kao u primeru I., sem što se u stupnju (2) ne primenjuje nikakva karbonacija. U ovom slučaju sadržaj Ba(OH)₂ — (120 delova) — u izvornom rastvoru iz stupnja (1) taloži se na NaCl (1720 delova) prilikom isparavanja i hladenja, a mešavina hidratisanog Ba(OH)₂ i NaCl vraća se natrag u stupanj (1). Dalje, u mesto 1000 delova NaOH, 940 delova NaOH dobiju se na kraju kao približno

50%-ni rastvor u vodi, koji sadrži i oko 2% NaCl.

Primer III.

U reakcionu sud sa mešalicom unesu se, na temperaturi od 80° C., 930 delova Ba(OH)₂.8H₂O, 220 delova NaCl, i 140 delova vode. Iz suda se izdvoje, posle dovoljnog vremena da se postigne ravnoteža, 565 delova bazisnog hidratisanog barijum hlorida, koji odgovaraju Ba(OH)Cl.2H₂O, i 725 delova hidratisanog rastvora, koji se sastoji od 100 delova NaOH, 73 dela NaCl, 139 delova Ba(OH)₂.8H₂O i 412 delova vode. Izvorni rastvor na taj način sadrži 13.8% NaOH, dok na 30° C., upoređenja radi, najveća koncentracija NaOH u izvornom rastvoru, koju smo mi mogli dobiti, sa vodom kao rastvaračem, iznosi oko 10%. Ako se reakcija izvodi umesto na 80° C., na nešto nižoj temperaturi, recimo nešto preko 60° C., moguće je, sa podesnim količinama reagenasa, dobiti koncentracije od preko 20% NaOH u vrelom izvornom rastvoru; ove će se koncentracije još više povećati pri rashlađivanju i izdvajanju čvrstog barijum hidroksida.

Napred naznačenih 725 delova izvornog rastvora rashlade se do 30° C., i za vreme hladenja, 116 delova čvrstog Ba(OH)₂.8H₂O izdvoje se, dajući 609 delova rastvora, koji sadrži 100 delova NaOH (što odgovara sadržaju NaOH od 16.4%), 73 delova NaCl, 23 delova Ba(OH)₂.8H₂O i 412 delova vode. Ovaj se rastvor podesno obrađuje isparavanjem, ili isparavanjem i rashlađivanjem, kada se skoro sav zaostali sadržaj Ba(OH)₂.8H₂O i NaCl razdvoji i izdvoji.

Izdvojeni Ba(OH)₂.8H₂O i NaCl mogu se ponova upotrebiti u nekom daljem stupnju postupka, ili u nekom novo otpočetom ciklusu prema ovom pronalasku, dok se hidratizirani barijum hlorid, dobijen prilikom reakcije, može tretirati na napred opisani način.

Primer IV.

Reagensi se sastoje od 7418 delova barijum hidroksida (poznatog kao Ba(OH)₂.8H₂O), 2042 delova KCl i 3442 delova vode, zajedno sa 3848 delova mokrih čvrstih tela (A) i (C), koji se niže dole pominju, i koje sadrže nekih 16% izvornog rastvora; zatim, 1964 delova Ba(OH)₂.8H₂O i 1277 delova KCl, dobijenih prilikom izdvajajuće radnje, koja je niže dole opisana. Ovi se reagensi održavaju za oko 2 sata na temperaturi od 70° C., uz neprekidno mešanje. Kompleks se tada filtruje, te se dobiju 7124 dela mokrih čvrstih tela, koja sadrže 4959 delova Ba(OH)Cl.2H₂O i oko 28% umešanog izvornog rastvora.

Kalijumski i hidroksidni sadržaj mogu se izdvojiti iz ovih mokrih čvrstih tela pomoću ispiranja.

9609 delova izvornog rastvora dobiju se i sadrže 1091 deo KOH, 1385 delova KCl, 1969 delova $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i 5164 delova vode. Pri rashlađivanju do na 30°C ., i filtriranju, izdvoje se 2673 dela mokrih čvrstih tela (A), koji sadrže 1907 delova $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 392 dela KCl, i oko 14% izvornog rastvora. Filtrat (6936 delova) upotrebi se za ispiranje izvesnih staloženih tela (B), koji se niže dole pominju, i to na temperaturi od 30°C ., te se time dobije, posle filtriranja, 1175 delova mokrih čvrstih tela (C) koja sadrže 57 delova $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 884.6 delova KCl, i oko 20% izvornog rastvora. Mokra tela (A) i (C) su ona, koja se upotrebljavaju u dvogubom razlagajućem stupnju, koji je gore bio opisan.

Filtrat se sada ispari i naknadno ohladi do 20°C ., kada se dobiju 1000 delova KOH u obliku 40%-nog rastvora (koji takođe sadrži i malu količinu, oko 1%, kalijum hlorida, KCl), i 1345 delova staloženih čvrstih tela (B) koja sadrže 57 delova $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 885 delova KCl, i oko 30% izvornog rastvora. Čvrsta tela (B) isperu se, kako je gore opisano, i eventualno se vrata kao čvrsta tela (C) u dvogubi razlagajućem stupnju, koji je gore bio opisan.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za izradu natrijum hidroksida od natrijum hlorida, naznačen time, što se izvrši reakcija između natrijum hlorida i barijum hidroksida u vodenoj sredini, radi stvaranja čvrstog bazisnog barijum hlorida, koji se izdvaja iz reakcione mešavine, i što se posle reakcije zaostali izvorni rastvor ispari, sa ili bez karbonatiranja ili sulfatiranja, radi otklanjanja, u obliku čvrstih tela, relativno malog sadržaja barijuma i praktično celog sadržaja natrijum hlorida iz izvornog rastvora.

2) Postupak za izradu hidroksida alkalnih metala od hlorida alkalnih metala, naznačen time, što se vrši reakcija između hlorida nekog alkalnog metala i barijum hlorida u vodenoj sredini na temperaturi od preko 40°C ., a najradije između 50°C i 100°C ., radi stvaranja čvrstog bazisnog barijum hlorida, koji se izdvaja iz reakcione mešavine.

3) Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se reakcija izvodi na temperaturi između 60°C i 80°C .

4) Postupak prema zahtevima 1, 2 ili

3, naznačen time, što se reakcija izvodi u vodeno-alkalnoj sredini, na primer, u methanol-vodenoj mešavini.

5) Postupak prema zahtevima 1, 2 ili 3, naznačen time, što se reakcija izvodi u vodeno-amonijačnoj sredini.

6) Postupak prema zahtevima 1, 2, 3, 4 ili 5, naznačen time, što se barijum hidroksid dodaje, u celini ili delimično, kao barijum oksid.

7) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se umesto jednostavnog isparavanja izvornog rastvora zaostalog iza reakcije, upotrebljava kombinacija isparavanja, kome sleduje rashlađivanje, ili samo isparavanje, koje ima za posledicu rashlađivanje, i to po želji u dva ili više stupnja uz meduvremeno otklanjanje čvrstih tela.

8) Postupak prema zahtevu 1 ili 7, naznačen time, što se sadržaj natrijum hlorida u izvornom rastvoru zaostalom iza reakcije, odvaja odvojeno od sadržaja barijuma, i što se tako izdvojeni sadržaj natrijum hlorida ponova vraća u postupak.

9) Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se izvorni rastvor, zaostao iza reakcije, prethodno karbonatiše pa zatim isparava, i što se dobijeni barijum karbonat kalcinira i ponova vraća u postupak kao barijum oksid ili hidroksid.

10) Postupak prema zahtevu 1 ili 7, naznačen time, što je izvorni rastvor zaostao iza reakcije, ispari da bi se dobila glavna masa barijumskog sadržaja u obliku mešavine barijum hidroksida i natrijum hlorida, koji se ponova vraća natrag u postupak.

11) Postupak prema zahtevu 2 ili 3, naznačen time, što se vreli izvorni rastvor, dobijen iza reakcije, rashladi radi izdvajanja jednog dela barijum hidroksida, koji nije trpeo od reakcije, sa ili bez nešto hlorida alkalnog metala, koji se deo ponova vraća natrag u postupak radi reakcije.

12) Postupak prema zahtevu 2 ili 3, naznačen time, što se izvorni rastvor ispari, sa ili bez karbonatiranja ili sulfatiranja, radi izdvajanja kao čvrstih tela relativno malog barijumskog sadržaja i praktično celog sadržaja hlorida alkalnog metala iz toga rastvora.

13) Postupak prema zahtevu 12, naznačen time, što se umesto jednostavnog isparavanja, upotrebljava kombinacija od isparavanja kome sleduje rashlađivanje, ili samo isparavanje čiji je rezultat rashlađivanje, i to po želji u dva ili više stupnja uz meduvremeno otklanjanje čvrstih tela.

14) Postupak prema zahtevima 12 ili 13, naznačen time, što se sadržaj hlorida

alkalnog metala u izvornom rastvoru iza reakcije izdvaja odvojeno od barijumskog sadržaja, i što se ponova vraća natrag u postupak.

15) Postupak prema zahtevu 14, naznačen time, što se izvorni rastvor iza reakcije karbonatiše pre isparivanja, pa se tako dobijeni barijum karbonat kalcinira i vraća natrag u postupak kao barijum oksid ili hidroksid.

16) Postupak prema zahtevu 12 ili 13, naznačen time, što se izvorni rastvor iza reakcije ispari, radi dobijanja glavne mase barijumskog sadržaja u obliku neke mešavine barijum hidroksida i hlorida alkalnog metala, koji se ponova vraćaju natrag u postupak.

17) Postupak prema makrojem od zahteva 1 do 16, naznačen time, što se bar jedan deo bazičnog barijum hlorida, dobi-

jenog pri reakciji, pretvori u barijum oksid ili hidroksid, koji se ponova vraća natrag u postupak.

18) Postupak prema zahtevu 17, naznačen time, što se bazisni barijum hlorid tretira sa vodenim rastvorom amonijaka ili vodom, da se stvori čvrsti barijum hidroksid, koji se izdvaja i vraća natrag u postupak.

19) Postupak prema zahtevu 18, naznačen time, što se rastvor, koji ostaje posle otklanjanja čvrstog barijum hidroksida, karbonatiše pa se dobijeni barijum karbonat kalcinira i vraća natrag u postupak kao barijum oksid ili hidroksid.

20) Postupak prema kojem bilo od prednjih zahteva, naznačen time, što se izvorni rastvor učini amonijačnim pre karbonatisanja ili se neki amonijum karbonat upotrebi za karbonatisanje.
