

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038027**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.06.24(51) Int. Cl. **C05C 9/00 (2006.01)**(21) Номер заявки
201891400(22) Дата подачи заявки
2016.12.16**(54) ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА КАЛИЯ**(31) **62/273,385; 15/380,838**(32) **2015.12.30; 2016.12.15**(33) **US**(43) **2019.01.31**(86) **PCT/US2016/067336**(87) **WO 2017/116775 2017.07.06**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕССЕНДЕРЛО КЕРЛИ, ИНК. (US)(72) Изобретатель:
**Ходжджати Майкл Массуд, Локхарт
Констанс Линн Фрэнк, Димитриадис
Александрос, Кларксон Марк П.,
Комински Гарри Чарльз, Ван
Кауэнберг Ерун, Шульц Николас С.,
Голдсмит Адам Т. (US)**(74) Представитель:
**Осипов К.В., Хмара М.В., Липатова
И.И., Новоселова С.В., Дощечкина
В.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С.
(RU)**

(56) Tartar, "On The Reaction Between Sulfur And Potassium Hydroxide In Aqueous Solution", Journal of the American Chemical Society, November 1913, Vol.35, page 1741-1747; p. 1744, p. 1745, p. 1746

Sorokin et al. "Dethiobacter alkaliphilus gen. nov. sp. nov., and Desulfurivibrio alkaliphilus gen. nov. sp. nov.: two novel representatives of reductive sulfur cycle from soda lakes", Extremophiles, 4 March 2008 (04.03.2008), Vol.12, page 431-439; p. 437

Vesselovsky et al. "Action of Alkali Hydroxides on Elementary Sulfur and Mercaptans Dissolved in Naphtha", Industrial and Engineering Chemistry, February 1931, Vol.23, page 181-184; entire document

(57) Описан эффективный способ получения тиосульфата калия ($K_2S_2O_3$), в котором гидроксид калия и элементарную серу превращают в полисульфид калия, который затем окисляют. Получение полисульфида калия осуществляют в специально подобранных условиях, таких как молярное соотношение сера:гидроксид калия от 1:1 до 6:1 и температура от 70 до 110°C. Окисление полученной реакционной смеси, содержащей полисульфид калия, проводят при температуре от 60 до 110°C с использованием окислителя, такого как кислородсодержащий газ, воздух, обогащенный кислородом воздух или чистый кислород, при этом используемые давление, скорость перемешивания и продолжительность окисления обеспечивают получение раствора тиосульфата калия высокой концентрации с небольшим количеством побочных продуктов. Способ может быть периодическим или непрерывным с использованием реакторов с непрерывным перемешиванием (CSTR). Оптимизация условий проведения способа, в том числе давления и температуры, позволяет избежать нестабильности продукта. Полученный тиосульфат калия может использоваться в качестве жидкого удобрения с высоким содержанием калия.

038027
B1

038027
B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Эта заявка испрашивает приоритет на основании предварительной заявки США № 62/273385, поданной 30 декабря 2015 г., а также обычной заявки США № 15/380838, поданной 15 декабря 2016 г., которые настоящим включены в данное описание посредством ссылки для всего, что каждая из них раскрывает.

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения тиосульфата калия. Раствор тиосульфата калия имеет множество применений, включая жидкое удобрение.

Предшествующий уровень техники

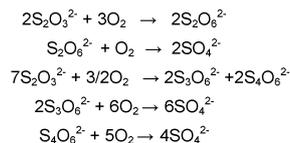
Ион тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ является структурным аналогом иона SO_4^{2-} , в котором один атом кислорода замещен одним атомом серы. Однако два атома серы в $S_2O_3^{2-}$ не являются эквивалентными. Один из этих атомов серы является сульфидоподобным атомом, который придает тиосульфату его восстанавливающие свойства и способность к комплексообразованию



Тиосульфаты используются в дублении кожи, в бумажном и текстильном производстве, в десульфуризации дымовых газов, в цементных добавках, в дехлорировании, гашении озона и перекиси водорода, в стабилизаторах для покрытия, в качестве сельскохозяйственного удобрения, в качестве выщелачивающего агента в горной промышленности и т.д.

Из-за их способности образовывать комплексы с металлами тиосульфатные соединения также использовались в коммерческих приложениях, таких как фотография, обработка отходов и водоподготовка.

Тиосульфаты легко окисляются до дитионатов, тритионатов, тетратионатов и, наконец, до сульфатов



Благодаря этому превращению тиосульфаты используются в качестве удобрений в сочетании с катионами, такими как катионы аммония, калия, магния и кальция. Тиосульфаты аммония, щелочных металлов и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Растворимость в воде тиосульфатов снижается от тиосульфатов аммония к тиосульфатам щелочных металлов до тиосульфатов щелочноземельных металлов.

Калий (K) является основным питательным веществом растений. Калий связан с движением воды, питательных веществ и углеводов в растительной ткани. Если калия не достаточно или он не поставляется в достаточных количествах, рост замедляется, а урожайность снижается. Калий стимулирует ранний рост, увеличивает продукцию белка, повышает эффективность использования воды, является жизненно важным для стойкости в холодную погоду и повышает устойчивость к болезням и насекомым.

Удобрение тиосульфата калия содержит самый высокий процент калия в жидкой форме по сравнению с другими источниками калия, такими как хлорид калия (KCl), нитрат калия (KNO_3) и сульфат калия (K_2SO_4). Кроме того, он сочетает в себе калий и серу (17%), которая также является основным питательным веществом растений.

Предполагается, что тиосульфат калия может быть получен несколькими альтернативными способами, такими как:

- I. Реакция S и SO_3^{2-} в нейтральной или щелочной среде.
- II. Реакция S^{2-} и SO_3^{2-} (через SO_2 и HSO_3^{2-}).
- III. Окисление гидросульфида калия (KSH).
- IV. Ионообменная реакция между тиосульфатами щелочных металлов и хлоридом или нитратом калия.
- V. Солевой обмен между тиосульфатами щелочных металлов и хлоридом или нитратом калия.
- VI. Окисление полисульфида калия.

Однако некоторые из этих альтернатив имеют серьезные трудности или недостатки. Способы I и II являются относительно длительными процессами и требуют использования двуокиси серы SO_2 . Оба этих способа описываются, когда требуется очистка воздуха от загрязнителя двуокиси серы. Способ III требует обращения с гидросульфидом калия в качестве сырья, который не является благоприятным из-за среды с сероводородом. Способы IV и V испытывают недостаток в том, что для ионообмена и солевого обмена требуются дорогостоящие сырьевые материалы и оборудование, а также требуется стадия окончательной очистки из-за необходимости работать с разбавленными растворами. Наконец, в известном уровне техники отсутствуют успехи в получении высокочистого тиосульфата калия способом VI с низким содержанием побочных продуктов, поскольку тиосульфаты, в общем, подвержены дальнейшей кон-

версии в сульфит и сульфат. Продукты тиосульфата калия с относительно высоким содержанием примесей плохо подходят в качестве жидкого питательного вещества или жидкого удобрения для растений из-за недостаточной стабильности при хранении и наличия твердых частиц.

Сущность изобретения

К удивлению, способ согласно изобретению решает проблемы, описанные в связи со способом VI известного уровня техники. Способ в соответствии с настоящим изобретением предусматривает способ получения тиосульфата калия из полисульфида калия путем окисления, позволяющий получать жидкий раствор тиосульфата калия в высокой концентрации с относительно низким количеством твердых или растворимых побочных продуктов.

Предпочтительно реакцию проводят при соответствующих условиях температуры и давления, и предпочтительно с использованием определенных молярных соотношений гидроксида калия и серы и предпочтительно с использованием определенной продолжительности контакта с окислителем, предпочтительно с кислородом. Одно или более предпочтительных условий для реакции между гидроксидом калия и серой позволяют получить низкое содержание примесей, в то время как одно или более предпочтительных условий окисления предотвращают или уменьшают дальнейшее окисление продукта до поли-тионатов или сульфата.

Тиосульфат калия, полученный способом в соответствии с настоящим изобретением, может быть получен в любой форме, например в виде (концентрированного) раствора, в виде твердого вещества или в виде композиции с другими компонентами.

В целом, способ получения тиосульфата калия по настоящему изобретению включает следующие стадии:

стадия (1): получение раствора гидроксида калия;

стадия (2): добавление к этому раствору серы при молярном соотношении сера : гидроксид калия от 1:1 до 6:1;

стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ при температуре от 70 до 110°C с образованием реакционной смеси, содержащей полисульфид калия;

стадия (4): добавление к реакционной смеси окислителя, где окислитель представляет собой кислородсодержащий газ, воздух, обогащенный кислородом воздух или чистый кислород, и осуществление взаимодействия при температуре от 60 до 110°C с образованием тиосульфата калия; и

стадия (5): извлечение тиосульфата калия.

В описанном здесь способе можно использовать недорогие исходные материалы для получения тиосульфата калия высокой чистоты с относительно низким количеством побочных продуктов, таких как, например, один или более из следующих побочных продуктов: сульфиты, сульфаты, поли-тионаты, карбонаты и/или бикарбонаты.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 представляет собой график под названием "Окисление полисульфида калия; зависимость pH от молярного соотношения S:K", иллюстрирующий изменение pH полисульфида калия в полисульфиде калия при его окислении, о чем свидетельствует изменение молярного соотношения серы к калию.

Фиг. 2 представляет собой график под названием "Тиосульфат калия с использованием различного исходного материала серы для времени окисления и анализа тиосульфата калия", иллюстрирующий изменение времени окисления в зависимости от источника серы.

Фиг. 3 под названием "Зависимость pH от температуры реакции окисления полисульфида калия при завершении реакции" и фиг. 4 под названием "Зависимость времени реакции от температуры реакции окисления полисульфида калия" представляют собой графики, иллюстрирующие зависимость pH и времени реакции от температуры реакции.

Фиг. 5 представляет собой график под названием "Реакция тиосульфата калия, зависимость pH/ОВП от времени; S:K 1,05:1,00, температура окисления составляет 90°C", иллюстрирующий зависимость pH и ОВП (окислительно-восстановительного потенциала) от времени реакции.

Фиг. 6 представляет собой график под названием "Окисление полисульфида калия до тиосульфата калия при 90°C; зависимость времени окисления от давления окисления", иллюстрирующий зависимость времени окисления от давления окисления.

Фиг. 7 представляет собой график под названием "Концентрация тиосульфата калия; зависимость концентрации тиосульфата калия от времени реакции", иллюстрирующий концентрацию тиосульфата калия относительно времени реакции.

Фиг. 8 представляет собой график под названием "Синтез тиосульфата калия; зависимость удельного веса при 20°C от концентрации", иллюстрирующий концентрацию тиосульфата калия относительно удельного веса и мас.% тиосульфата калия.

Подробное описание изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения тиосульфата калия путем реакции окисления полисульфида калия, в котором используют относительно недорогие исходные материалы, такие как сера, вода, и окислитель, такой как, например, кислород, и в котором может быть полу-

чен тиосульфат калия высокой чистоты. Гидроксид калия является другим исходным материалом, используемым в способе согласно изобретению.

Другой задачей настоящего изобретения является получение раствора тиосульфата калия в высокой концентрации.

Неожиданно было обнаружено, что описанный выше способ VI можно использовать для получения раствора тиосульфата калия в относительно чистой форме за сравнительно короткое время с использованием небольшого количества относительно недорогих исходных материалов, и в результате получают очень малое количество побочных продуктов по сравнению с другими способами, известными из уровня техники.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение раствора тиосульфата калия, имеющего концентрацию в диапазоне 45-56%, предпочтительно приблизительно 50-56% тиосульфата.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения высококонцентрированный раствор тиосульфата калия получают без необходимости в специальных стадиях концентрирования.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия с низкими остаточными примесями побочных продуктов.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия путем окисления полисульфида калия, в котором избегают трудных технологических стадий и стадий разделения.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия с минимальным уровнем твердых побочных продуктов, таких как сульфат калия. Термин минимальный уровень означает, что твердые побочные продукты содержат приблизительно 0,5 мас.% сульфата или менее, например предпочтительно 0,4 мас.% или менее, от полученного тиосульфата калия. Тиосульфат калия с таким низким содержанием сульфата калия очень хорошо подходит в качестве жидкого удобрения, например, для листовного применения, поскольку такое количество сульфата ниже предела растворения. Следовательно, в наиболее предпочтительном варианте нет видимых твердых побочных продуктов.

Однако не все виды использования требуют отсутствия твердых веществ, и способ в соответствии с настоящим изобретением может обеспечить тиосульфат калия с содержанием менее 5 мас.% твердых веществ, предпочтительно менее 3 мас.% твердых веществ и даже более предпочтительно с содержанием менее 2 мас.% твердых веществ.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия без политионатов или с очень низким уровнем политионатов, которые являются растворимыми побочными продуктами окисления.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия с помощью периодического способа.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия путем непрерывного способа с использованием серии реакторов с непрерывным перемешиванием (CSTR - от англ. continuous stirred tank reactors).

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание способа, который позволяет получать стабильный продукт тиосульфата калия, имеющий pH, близкий к нейтральному.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение стабильного продукта тиосульфата калия со сроком годности, достаточным для коммерческого использования.

Одна или более задач, как описано выше, решены способами, описанными ниже. Кроме того, одна или более указанных задач решены устройством, описанным ниже.

Одна или более задач, как описано выше, решены способом согласно настоящему изобретению, который может быть реализован как в периодическом, так и в непрерывном режиме для получения тиосульфата калия в высокой концентрации с относительно низким количеством растворимых примесей, таких как сульфит, сульфат и политионаты. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения определяющие параметры способа, такие как молярное соотношение исходных материалов, чистота исходных материалов, температура, давление и/или другие условия для стадии окисления, могут приводить к получению предпочтительного прозрачного раствора с высоким содержанием калия в жидкой форме. В еще более предпочтительном варианте введение окислителя может быть оптимизировано для получения высокочистого высококонцентрированного тиосульфата калия с небольшим количеством побочных продуктов.

Жидкий продукт тиосульфата калия может иметь почти нейтральный pH, что делает его пригодным в качестве жидкого удобрения, в качестве питательного вещества для растений, и особенно в качестве листовного удобрения. Тиосульфат калия может быть использован как таковой или в смеси с другими совместимыми удобрениями или другими компонентами, такими как микроэлементы и тому подобное.

Одна или более задач, как описано выше, решены с помощью способов согласно настоящему изобретению получения тиосульфата калия из полисульфида калия (KPS) путем окисления и предпочтительно при подходящей температуре и давлении, и с использованием предпочтительных молярных соотношений гидроксида калия и серы, и с использованием предпочтительной продолжительности реакции с окислителем, таким как, например, кислород, с получением жидкого раствора тиосульфата калия в высокой концентрации с относительно небольшим количеством твердых или растворимых побочных продук-

тов. Предпочтительные условия окисления предотвращают или уменьшают дальнейшее окисление продукта до политионатов или сульфата.

В целом, способ получения тиосульфата калия по настоящему изобретению включает следующие стадии:

стадия (1): получение раствора гидроксида калия;

стадия (2): добавление к этому раствору серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия от 1:1 до 6:1;

стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ при температуре от 70 до 110°C с образованием реакционной смеси, содержащей полисульфид калия;

стадия (4): добавление к реакционной смеси окислителя, где окислитель представляет собой кислородсодержащий газ, воздух, обогащенный кислородом воздух или чистый кислород, и осуществление взаимодействия при температуре от 60 до 110°C с образованием тиосульфата калия; и

стадия (5): извлечение тиосульфата калия.

Окисление полисульфидов до тиосульфатов упоминается в литературе, но обычно применимо скорее в качестве коммерческого способа удаления сульфидных отходов, а не для способа производства тиосульфатов. Это окисление происходит медленно при температуре и давлении окружающей среды или вблизи температуры и давления окружающей среды, и продолжительное окисление дополнительно окисляет тиосульфат до сульфата. Тиосульфаты, в целом, восприимчивы к превращению в сульфит и сульфат при неблагоприятных температурах и давлении.

В настоящем изобретении используют окисление полисульфида калия окислителем, таким как предпочтительно кислород, для получения высокочистого и концентрированного тиосульфата калия, и в предпочтительном варианте его можно использовать без дополнительной необходимости концентрирования путем выпаривания. Сырьем, используемым в этом изобретении, являются легкодоступные гидроксид калия, сера, вода и кислород. Не образуется или образуется относительно небольшое количество вторичных побочных продуктов. Условия предпочтительно оптимизируют, чтобы избежать окисления продукта тиосульфата калия до сульфата калия. Растворимость сульфата калия в тиосульфате калия составляет всего приблизительно 0,5 мас.%, а при менее предпочтительных условиях продукт не будет чистым, и тиосульфат будет потерян в твердых веществах, принимая во внимание полностью жидкий продукт. В случае, когда можно работать с твердыми веществами, например, когда конечный продукт используют с некоторым количеством твердых веществ, могут использоваться менее оптимизированные условия.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения способ включает использование таких условий, при которых образуется тиосульфат калия с высокой степенью чистоты с небольшим количеством растворенных побочных продуктов, включая политионаты, предпочтительно при этом нерастворимые побочные продукты в виде сульфитов и сульфатов остаются в количестве ниже их пределов растворимости. Этот продукт тиосульфата калия особенно подходит в качестве питательного вещества для растений, удобрения для листовенной подкормки и тому подобного.

В способе получения тиосульфата калия используют условия, направленные на минимизацию высокотемпературного окисления тиосульфата калия, что приводит к минимальным побочным продуктам и позволяет управлять процессом с использованием минимального избытка серы.

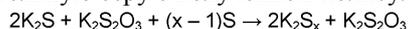
Настоящее изобретение тиосульфата калия можно реализовать посредством периодического режима и/или непрерывного режима с использованием CSTR (реакторов с непрерывным перемешиванием). Способ получения согласно изобретению может быть периодическим или непрерывным в зависимости от требуемого масштаба работы. В общем случае, если желательно получать большие объемы, их предпочтительно производят непрерывным способом, а не путем периодического способа.

В способе получения тиосульфата калия будут две основные стадии: получение полисульфида калия и окисление полисульфида калия до тиосульфата калия. Первой основной стадией способа является реакция гидроксида калия с серой при предпочтительных молярных соотношениях серы и КОН при повышенной температуре с образованием желаемого полисульфида калия. Второй основной стадией способа является стадия окисления, включающая реакцию окислителя, предпочтительно кислорода, с указанным полисульфидом в предпочтительных условиях, таких как температура и давление, что приводит к высокочистому и высококонцентрированному тиосульфату калия при почти нейтральном pH, предпочтительно приблизительно 6,5-8. Полученный продукт тиосульфата калия с предпочтительной концентрацией приблизительно 50-56 мас.% является стабильным в течение 6 месяцев или более при нормальных условиях хранения, предпочтительно приблизительно в течение одного года или более.

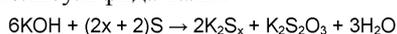
Получение сульфида и тиосульфата показано в следующих химических уравнениях:



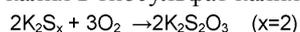
Сульфид растворяет дополнительную серу с получением полисульфида калия



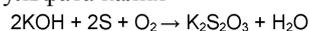
Полная реакция образования полисульфида калия



Реакция окисления полисульфида калия в тиосульфат калия



Полная реакция образования тиосульфата калия



В литературе нет такого способа, описанного для коммерческого производства тиосульфата калия. Авторы изобретения определили предпочтительные условия реакции, включая одно или более и предпочтительно включая комбинацию по меньшей мере двух следующих условий реакции: рабочего давления, рабочей температуры и смешивания исходных материалов в определенных молярных соотношениях. При использовании предпочтительных условий был получен высокочистый высококонцентрированный продукт тиосульфата калия без малорастворимого побочного продукта или с очень малым количеством малорастворимого побочного продукта, такого как сульфат, и с низкими количествами растворимых побочных продуктов окисления, таких как политионаты или сульфаты в количествах ниже предела растворимости.

Предпочтительно такой продукт можно использовать в качестве концентрированного источника жидкого калия и серосодержащего удобрения, а также в качестве удобрения для листьев с типичной маркой удобрения 0-0-25-17S, содержащего приблизительно до 25% К в виде K_2O и приблизительно до более 17% S.

Это удобрение обычно содержит приблизительно 5 мас.% или менее твердых веществ, предпочтительно приблизительно 3 мас.% или менее. В более предпочтительных вариантах осуществления это удобрение содержит 2 мас.% твердых веществ, что ниже среднего по отрасли. В наиболее предпочтительном варианте осуществления удобрение не содержит твердых веществ и является прозрачным раствором.

Удобрение содержит предпочтительно приблизительно 1 мас.% или менее сульфита, предпочтительно приблизительно 0,01-0,5 мас.% сульфита. Удобрение содержит предпочтительно приблизительно 1 мас.% или менее сульфата, более предпочтительно приблизительно 0,5 мас.% или менее и наиболее предпочтительно приблизительно 0,01-0,2 мас.% сульфата.

pH удобрения предпочтительно составляет приблизительно 9 или ниже, предпочтительно в пределах приблизительно 6-8,5 и более предпочтительно приблизительно 6,5-8. pH обычно измеряют приблизительно через 2 недели после получения, чтобы продукты достигли стабильного значения pH.

Кроме того, удобрение предпочтительно имеет низкую температуру высаливания от приблизительно -10 до приблизительно 17°C и срок годности до одного года.

Наиболее предпочтительное удобрение сочетает эти предпочтительные свойства.

Следовательно, стадии способа предпочтительно проводят при таких условиях, чтобы образование побочных продуктов, таких как сульфит, сульфат и политионаты было сведено к минимуму. В еще одном варианте осуществления изобретения для удаления некоторых побочных продуктов из рециркулированных или нерезциркулированных поступающих потоков можно использовать одну стадию или стадии способа.

Способ в соответствии с настоящим изобретением требует нескольких стадий, каждая из которых имеет предпочтительные условия. Специалисту в данной области техники будет ясно, что еще более предпочтительным будет комбинировать предпочтительные условия одной стадии способа с предпочтительными условиями другой стадии способа. В равной степени предпочтительные меры контроля предпочтительно сочетают с другими предпочтительными вариантами осуществления изобретения.

Описание способа получения тиосульфата калия.

А. Периодический способ.

Стадии 1-3. Получение полисульфида калия.

В этом способе исходные материалы подают в реактор на основе требуемой рецептуры производства и соотношений расхода исходных материалов, как определено химическими реакциями. В реакторе к раствору гидроксида калия (KOH) добавляют серу. Смесь перемешивают и проводят экзотермическую реакцию между серой и KOH с получением полисульфида калия.

Изучение влияния чистоты исходных материалов серы и KOH для получения полисульфида калия на конечные продукты тиосульфата калия показало, что присутствие некоторых примесей оказывает неблагоприятное влияние на качество полисульфида калия и продуктов тиосульфата калия.

Поскольку реакция S и KOH является экзотермической, предпочтительно использовать такую скорость добавления серы к гидроксиду калия, чтобы температура смеси оставалась ниже приблизительно 110°C, предпочтительно ниже приблизительно 100°C. Более высокая температура может ухудшить стабильность продукта. Альтернативно, смесь можно охлаждать до температуры ниже приблизительно 110°C, еще более предпочтительно ниже приблизительно 100°C. Характеристики полисульфида калия были определены путем изменения молярных соотношений серы и калия (S:K) с целью определения влияния этих материалов на полисульфид калия, в частности на pH продукта полисульфида калия. Величина pH продуктов полисульфида калия с различными молярными соотношениями S:K приведена в табл.1.

Таблица 1

рН продуктов полисульфида калия с различными молярными соотношениями К:S

Молярные соотношения К:S полисульфида калия	6:6	6:10	6:12	6:13,5
рН – День 1	14,88	13,99		10,86
рН – День 4	14,88	14,08	11,73	11,33
рН – День 7	14,90	14,03	11,79	
рН – День 12	14,81	13,89	11,82	11,23
рН – День 20	14,82	13,72	11,97	11,21
среднее рН	14,86	13,94	11,83	11,16

Из этой таблицы видно, что рН полисульфида калия уменьшается с увеличением количества S. Однако в любом конкретном образце полисульфида калия рН является стабильным. Анализ вышеуказанных четырех продуктов полисульфида калия показал, что окисление до тиосульфата происходит более легко в растворе с более низкими соотношениями К:S.

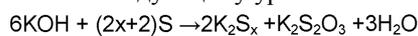
Также было изучено влияние молярного соотношения К:S на рН продукта тиосульфата калия в процессе окисления во времени, когда молярная доля S увеличивается относительно К. Зависимость рН полисульфида калия от молярных соотношений S:К показана на фиг. 1.

Молярное соотношение S:К, по-видимому, имеет выраженные эффекты на следующей стадии окисления.

Процесс образования тиосульфата калия в резервуаре для хранения, оснащенный мешалкой и рН-электродом, не обязательно, но предпочтительно контролируют при рН от 7,5 до 8,5. Это позволяет улучшить контроль качества.

Оптимальный раствор полисульфида калия будет содержать достаточно S, тогда как количество К соответствует приблизительно 40-56 мас.%, предпочтительно приблизительно 48-56 мас.%, еще более предпочтительно приблизительно 50-56 мас.% $K_2S_2O_3$ - это приблизительно 20,8-24,2% K^+ (приблизительно 25-30% K_2O) и приблизительно 17,7-19,9% S.

Реакция полисульфида идет согласно следующему уравнению:



Число x для части полисульфида калия должно быть как можно ближе к 2. Уравнение для окисления полисульфида калия $K_2S_x + 3/2 O_2 \rightarrow K_2S_2O_3 + (x-2)S$. Теоретически, если x равен 2, остаточная сера не будет существовать. Полисульфид калия содержит некоторое количество тиосульфата калия. Чем выше концентрация тиосульфата в растворах полисульфида калия, тем выше число x для оставшихся полисульфидов. Наконец, чем меньше число x в полисульфидах, тем ниже концентрация тиосульфата калия в растворе. Предпочтительно, чтобы каждый фактор, вносящий свой вклад, был проанализирован для определения приоритетов. Поэтому желательно иметь раствор полисульфида калия, который оптимизирован в отношении содержания тиосульфата. Также желательно оценивать продукты полисульфида калия с различным содержанием серы в отношении их рН. Также желательна оптимизированная температура синтеза. Проблемой является стабильность тиосульфата калия при температурах, близких к кипению. Проводили исследование с целью определения точки, в которой синтез полисульфида калия должен прекращаться и должно начаться окисление. Было бы целесообразно проводить синтез полисульфида калия за наиболее короткое время. Это, очевидно, увеличивало бы скорость производства, а также уменьшало бы разложение продукта, которое будет происходить при повышенных температурах с течением времени. Если тиосульфат калия будет разлагаться до сульфита (K_2SO_3) или окисляться до сульфата (K_2SO_4), его нельзя будет рециркулировать в процесс и он будет являться побочным продуктом. Цель заключалась в определении точки, в которой концентрация полисульфида калия будет максимальной. Предпочтительно концентрация полисульфида калия служит определяющим контрольным параметром в этом способе.

Для оптимизации концентрации полисульфида калия варьировали технологию. В одном из экспериментов молярное соотношение исходных материалов (состоящих из серы и KOH) изменяли до величины S:K⁺=0,99-2,25:1. В одном варианте осуществления изобретения предпочтительные диапазоны молярных соотношений S:К составляют от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,5 и более предпочтительно от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,2. Для соотношений S:К оптимальное молярное соотношение было установлено приблизительно 1,05:1, что является наиболее предпочтительным соотношением.

Оптимальную температуру реакции устанавливали путем исследования образования полисульфида калия при температуре от 85 до 104°C. Подходящий температурный диапазон составляет от приблизительно 80 до приблизительно 110°C, предпочтительный температурный диапазон составляет от приблизительно 85 до приблизительно 102°C, а еще более предпочтительный диапазон составляет от приблизительно 88 до приблизительно 95°C. Было установлено, что оптимальной температурой является темпера-

тура приблизительно 90-92°C, что является наиболее предпочтительным. Скорость добавления серы к КОН устанавливали таким образом, чтобы поддерживать температуру экзотермической реакции в пределах оптимальной температуры. При необходимости использовали охлаждение.

Время реакции для получения оптимальной концентрации KPS изучали в нескольких независимых реакциях. Каждый реагирующий раствор периодически отбирали, чтобы следить за изменением концентрации полисульфида калия. Подходящее время реакции находится в пределах от приблизительно 0,5 часа до приблизительно 3 ч, предпочтительно от приблизительно 0,7 до приблизительно 2 ч и наиболее предпочтительно приблизительно 1-1,5 ч. Оптимальная концентрация полисульфида калия стабилизируется от приблизительно 60 до приблизительно 70 мин при температуре от приблизительно 90 до приблизительно 92°C, что отражает наиболее предпочтительные условия реакции.

Как правило, серу добавляют к раствору гидроксида калия, который может содержать полисульфид калия.

Предпочтительно раствор КОН, подаваемый в реактор, имеет концентрацию приблизительно 30 мас.% или более и более предпочтительно приблизительно 40 мас.% или более. Как правило, концентрация будет составлять приблизительно 70 мас.% или менее, более предпочтительно приблизительно 60 мас.% или менее. Наиболее предпочтительно серу медленно добавляют в раствор с концентрацией приблизительно 45-55 мас.%, например приблизительно 50 мас.%, каустического КОН. В предпочтительном варианте осуществления изобретения серу добавляют с такой скоростью для достижения температуры приблизительно 85°C (приблизительно 185°F) или выше. Более предпочтительно температуру поддерживают в интервале от приблизительно 85 до приблизительно 95°C (приблизительно 185-203°F) путем соответствующего охлаждения и нагрева и соответствующей скорости добавления серы. Еще более предпочтительно температуру поддерживают в интервале от приблизительно 90 до приблизительно 92°C (приблизительно 195-198°F).

Серу предпочтительно объединяют с гидроксидом калия при молярном соотношении серы к калию от приблизительно 1,6:1 до приблизительно 0,99:1. Более предпочтительно молярное соотношение составляет от приблизительно 1,4:1 до приблизительно 0,99:1. Еще более предпочтительно молярное соотношение составляет от 1,1:1 до 1,00:1. Еще более предпочтительно это соотношение составляет приблизительно 1,05:1. Высокие относительные количества, например от 1,6:1 до приблизительно 1,4:1, могут быть полезны для улучшения общей кинетики реакции. Соотношения между приблизительно 1,4:1 и приблизительно 1,2:1 могут быть полезны для улучшения общей кинетики реакции при одновременном снижении количества побочных продуктов в конечном продукте тиосульфата.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения молярное соотношение серы к гидроксиду калия к воде составляет по меньшей мере приблизительно 1 моль S к приблизительно 1 молю КОН к максимум приблизительно 2,5 молям воды.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения молярное соотношение серы к гидроксиду калия к воде составляет от приблизительно 1:1,2 до приблизительно 1,05:1,2.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения используемое соотношение сера:гидроксид калия:вода составляет приблизительно 1,05:приблизительно 1:приблизительно 1,5. В этом варианте осуществления реакция может занять приблизительно 60-70 мин. Полученная реакционная смесь представляет собой раствор, с которым все еще можно легко обращаться в виде жидкости.

Чистота каустического КОН может быть улучшена для оптимизации качества конечного продукта тиосульфата калия. Изобретатели определили, как будет дополнительно описано в разделе, посвященном окислению, что использование КОН более высокой чистоты приводит к образованию бесцветного продукта тиосульфата калия с минимальными или отсутствующими растворенными примесями, такими как политионаты и твердые примеси, такие как сульфит калия и сульфат калия. Предпочтительно, чтобы источник КОН имел низкое количество следовых металлов, которые имеют значительно меньшую растворимость, чем калий с тиосульфатом, таких как Fe, Ba, Al, Zn, Si, Ca и Mg, в количестве приблизительно 0,01% или ниже. Предпочтительно КОН в сухом или твердом виде имеет от приблизительно 85% до приблизительно 99% чистоты, более предпочтительно приблизительно 90-99% чистоты и еще более предпочтительно от 96 до 99% чистоты. Сухой или твердый КОН может быть в любой подходящей форме, такой как шарики, хлопья или гранулы, его объединяют с водой с образованием раствора гидроксида калия. КОН растворяют в воде. Предпочтительная концентрация КОН в жидкой форме составляет приблизительно 40 мас.% или более, чтобы избежать необходимости выпаривания конечного продукта. Еще более предпочтительный диапазон составляет от 45 до 55 мас.%, например приблизительно 50 мас.%. В случае когда предусматриваются более разбавленные растворы тиосульфата калия, более низкая концентрация КОН является приемлемой, но предпочтительно концентрация составляет приблизительно 20 мас.% КОН в воде или более, более предпочтительно приблизительно 30 мас.% КОН или более и еще более предпочтительно (как описано выше) приблизительно 40 мас.% КОН или более.

Испытывали концентрацию и чистоту различных источников КОН. Результаты показаны в табл.2:

Таблица 2

Характеристика исходных материалов КОН

Исходный материал КОН	%К (среднее из 4 различных анализов)	%КОН (среднее) по К
Источник 1	30,7775	44,16689322
Источник 2	34,0175	48,81641752
Источник 3	32,79	47,05490793
Источник 4	36,695	52,65873274
Источник 5	32,7225	46,95804284
Источник 6	33,695	48,35361765
Источник 7	33,1425	47,56075895

Как видно из таблицы, концентрация иона калия оказалась различной и варьировалась от приблизительно 44 до приблизительно 53 мас.%. Было обнаружено, что предпочтительными исходными материалами КОН являются те, у которых небольшое количество следовых металлов и концентрация КОН приблизительно 50 мас.%, например приблизительно 48-52 мас.% КОН, выведенная из количества К в 50 мас.% растворе. По-видимому, повышенная чистота имела положительный эффект на стадии окисления, как описано ниже.

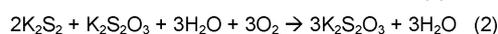
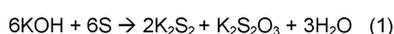
Оценивали влияние различных серосодержащих материалов, таких как затвердевшая расплавленная сера, сублимированная сера и расплавленная сера, диспергированная в воде. Влияние различных исходных материалов серы на время реакции окисления, которое описано ниже более подробно, и концентрация тиосульфата калия показаны на фиг. 2. Было обнаружено, что предпочтительные исходные материалы серы имеют чистоту приблизительно 94 мас.% или выше, предпочтительно приблизительно 96 мас.% или выше и предпочтительно содержат небольшое количество следовых металлов. Размеры частиц серы, по-видимому, не оказывали существенного эффекта.

Могут использоваться различные типы серы, такие как гранулированная сера, хлопья серы, расплавленная сера и т.д. Возможно, потребуется адаптировать систему подачи к типу используемой серы.

Стадия 4. Стадия окисления.

Окисление полисульфида калия до тиосульфата калия ($K_2S_2O_3$) достигается с использованием окислителя, такого как, например, кислородсодержащий газ. Примеры подходящих окислителей включают воздух, обогащенный кислородом воздух и чистый кислородный газ (то есть газ с более чем 90% кислорода). Предпочтительными окислителями являются воздух, обогащенный кислородом, или чистый кислород. Чистый кислород является наиболее предпочтительным, так как реакция протекает наиболее экономично с учетом более короткого времени, необходимого для достижения желаемой концентрации тиосульфата калия. Однако воздух также подходит и имеет меньшую стоимость. Предпочтительно температура, давление, время окисления и pH исходного полисульфида калия оптимизируют, так как все они играют значительную роль в характеристиках продукта тиосульфата калия.

Теоретические уравнения реакции образования полисульфида калия и его последующего окисления до тиосульфата калия следующие:



Для контроля процесса окисления полисульфида калия с использованием кислородсодержащего газа использовали окислительно-восстановительный потенциометр (ОВП). Продукт реакции отбирали каждые пять минут для измерения на ОВП. Через 25 мин потенциал увеличился с -707,4 до -581,5 мВ. Изучено влияние различных молярных соотношений на время окисления. По-видимому, повышенная концентрация исходных материалов серы уменьшает эффективность поглощения O_2 .

Реакция окисления при температуре и давлении окружающей среды является очень медленной. Следовательно, окисление при повышенной температуре является предпочтительным.

Конструкция реакторов может быть оптимизирована для увеличения скорости реакции и выхода продукта. Изобретатели провели лабораторную работу для определения кинетики реакции окисления. Изобретатели исследовали следующие параметры:

1. Качество сырья влияет на производительность и образование побочных продуктов, его предпочтительно оптимизируют для увеличения производительности и для сведения к минимуму растворимых или твердых побочных продуктов: например, повышенная концентрация кислорода ускорит кинетику реакции, а КОН высокой чистоты (как описано выше) минимизирует побочные продукты, которые могут негативно повлиять на качество и срок годности продукта.

2. Предпочтительно обеспечивают достаточное время реакции для получения конечного продукта, который почти полностью окисляется при предусмотренных скоростях производства и при предпочтительных рабочих условиях.

3. Смешивание важно для создания улучшенного контакта между введенным кислородом и жидкостью в реакторе. Для этой цели предпочтительно использовать высокоэффективные смесители для оптимизации смешивания и для эффективного контакта жидкость/газ.

4. Рабочая температура может быть увеличена для ускорения химической реакции и минимизации времени реакции. С другой стороны, нужно быть осторожным, увеличивая температуру реакции, поскольку тиосульфат калия имеет ограничения термической стабильности. Продукт будет разрушаться при более высоких температурах и в результате образуются полиитионаты и сульфаты. Как объяснялось выше, некоторые температурные диапазоны являются предпочтительными, и предпочтительно иметь реактор, который можно нагревать и охлаждать для достижения желаемых температур реакции. Рабочее давление предпочтительно увеличивают, чтобы максимизировать контакт между кислородом и раствором полисульфида калия.

Кислород, используемый для окисления, можно подавать в виде атмосферного воздуха или источника, обогащенного кислородом. Его подают в реактор с требуемым давлением и объемом, необходимым для поддержания реакции окисления. Основными факторами, определяющими скорость окисления и время завершения реакции окисления, являются концентрация кислорода, площадь контакта полисульфида калия с кислородом, скорость перемешивания, давление и температура реакции. Цель состоит в том, чтобы завершить реакцию в разумные сроки, соответствующие требованиям производства, и избежать продолжительных реакций, которые могут привести к увеличению количества продуктов разложения и к окислению с образованием сульфата калия. Хотя атмосферный воздух является вариантом, предпочтительным является источник, обогащенный кислородом. Оптимизированный баланс всех вышеперечисленных переменных является предпочтительным для оптимизации эффективности без чрезмерного окисления после окончания реакции или без достижения условий, когда продукт начнет разлагаться. При выборе условий реакции предпочтительно контролировать побочные продукты, включая полиитионаты, которые могут привести к нестабильному конечному продукту.

Кислород, поставляемый воздухом при атмосферном давлении, имеет низкую концентрацию, что приводит к увеличению времени реакции, которое менее подходит для промышленного производства. Доступность кислорода для реакции можно повысить за счет сжатия воздуха до более высоких давлений. Увеличение давления воздуха до приблизительно пяти атмосфер или приблизительно 414 кПа (60 фунтов на квадратный дюйм изб. (psig)) увеличивает доступность кислорода для реакции приблизительно до того же уровня, что и доступность чистого кислорода при атмосферных условиях. Когда используют воздух, предпочтительно выпускать или продувать инертные газы непрерывно или периодически. Альтернативно, чистый кислород может быть использован преимущественно при более низких давлениях и с минимальным требованием продувки инертными газами.

Предпочтительно реактор выполнен с возможностью продувки паровой фазы, чтобы предотвратить накопление инертных газов в паровом пространстве и уменьшить вспенивание. В предпочтительном варианте осуществления изобретения реактор выполнен с возможностью непрерывного выпуска для продувки паровой фазы, что, в частности, было бы предпочтительным в случае непрерывной работы.

Влияние температуры, давления, скорости перемешивания и времени окисления было индивидуально исследовано изобретателями с использованием следующих диапазонов в этом исследовании:

диапазон температур составлял от приблизительно 70 до приблизительно 90°C;

диапазон давления составлял от приблизительно 69 до приблизительно 551 кПа (приблизительно 0,7-5,5 бар, приблизительно от 10 до 80 psi (фунтов на квадратный дюйм));

скорость перемешивания составляла от приблизительно 400 до приблизительно 1000 об/мин;

разумное время реакции составляло от приблизительно 55 до приблизительно 270 мин.

За каждой реакцией окисления полностью наблюдали для оценки параметров реакции. pH конечной реакции тиосульфата калия использовали для оценки влияния этих параметров. Продукт реакции отбирали непосредственно перед завершением, в момент завершения и через каждые 15 мин после завершения реакции в течение 1 ч для оценки потенциального риска чрезмерного окисления и нестабильности. Образцам тиосульфата калия давали остыть до комнатной температуры, а затем измеряли pH.

Поскольку стабильность важна, для реакций, проводимых при 80 и 85°C, повторно измеряли pH через 10 и 17 дней. Для реакций, проводимых при 75 и 90°C, pH повторно измеряли через 6 дней, и для реакции, проводимой при 70°C, pH повторно измеряли через 5 дней. Эти данные указаны на фиг. 3 и 4. Измерения показывают, что при окислении при 90°C реакция протекает значительно быстрее, чем при других температурах, и что при окислении при 70°C реакция протекает значительно медленнее, чем при других температурах. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что время реакции для реакций, проводимых при 75-85°C, существенно не отличается.

Для реакции при 90°C, в дополнение к измерению pH, использовали ОВП. pH обратно пропорционален ОВП. Давление поддерживали при 276 кПа (40 psi) и перемешивание осуществляли при 1000 об/мин. Данные представлены на фиг. 5. Точка эквивалентности, интерпретируемая как точка завершения окисления, будет прогнозироваться на уровне 126 мин. Завершение реакции, о котором свидетельствовала отрицательная реакция на присутствие сероводорода с ацетатом свинца, происходило через 122 мин. При окончании реакции ОВП стабилизировался.

Поскольку измерения ОВП оказались очень подходящими для измерения кинетики реакции, настоящее изобретение также относится к определению завершения окисления с помощью ОВП. Исполь-

зование измерения ОВП особенно подходит в качестве способа измерения для минимизации чрезмерного окисления и образования сульфатов и политионатов в процессе производства тиосульфата калия. Следовательно, способ настоящего изобретения включает в себя мониторинг конечной точки окисления с использованием измерения ОВП.

Проводили серию реакций, в которых все параметры поддерживали постоянными, за исключением давления O_2 . Давление варьировали от 138 до 552 кПа (20-80 psi). Зависимость времени окисления от давления окисления представлена на фиг. 6, где показано, что увеличение давления уменьшает время окисления. Эксперименты с пролонгированным окислением показали, что окисление было медленнее для реакции, проводимой при 138 кПа (20 psi). Скорость реакции существенно не различалась при давлении 276-552 кПа (40-80 psi).

Изучали влияние времени реакции на окисление полисульфида калия. Реакцию полисульфида калия проводили в течение 4 ч. Во время реакции полисульфида калия уже образуется некоторое количество тиосульфата калия. Целью исследования было определить влияние времени реакции полисульфида калия на стабильность тиосульфата калия в промежуточном полисульфиде калия. Реакцию проводили при $90^\circ C$ при скорости перемешивания 850 об/мин. Полисульфид калия отбирали каждые 15 мин в течение первого часа, а затем каждые 30 мин в течение следующих 3 ч. Каждый образец измеряли на предмет концентрации тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) ионным хроматографом (IC - от англ. Ion Chromatograph) и pH. Через 4 ч продукт полисульфида калия окисляли до тиосульфата калия при $90^\circ C$, давлением O_2 276 кПа (40 psi) при скорости перемешивания 1000 об/мин и S:K=1,05:1,00. Данные зависимости мас.% тиосульфата калия от времени реакции представлены на фиг. 7. Эти данные показывают, что тиосульфат калия является стабильным при $90^\circ C$ в растворе полисульфида калия (без окислительного воздействия в присутствии избытка КОН и полисульфида), и его концентрация возрастает со временем. Реактор был герметизирован, поэтому испарение не должно было оказывать влияния. Эти данные подтверждают стабильность тиосульфата калия при обработке полисульфида калия в течение продолжительного времени реакции, что означает, что в этом отношении время реакции не является критическим и может быть выбрано подходящим.

Также определяли влияние различных температур окисления ($90, 100, 110$ и $120^\circ C$) на время окисления и расход кислорода при окислении полисульфида калия до тиосульфата калия. Оказалось, что чем выше температура окисления, тем быстрее происходит реакция и тем резче падает расход вблизи завершения реакции. Резкое падение расхода должно быть показателем пониженной окислительной активности. Из этих экспериментов видно, что могут использоваться температуры до приблизительно 110 или приблизительно $120^\circ C$. Однако в случае, когда требуется тиосульфат калия с малым количеством примесей, предпочтительно проводить реакцию при температуре приблизительно $110^\circ C$, более предпочтительно приблизительно $100^\circ C$ или ниже и даже более предпочтительно приблизительно $90^\circ C$ или ниже. Как правило, реакцию окисления проводят при температуре приблизительно $60^\circ C$ или выше, предпочтительно при температуре приблизительно $65^\circ C$ или выше. Реакцию, по меньшей мере, в течение значительной части времени реакции предпочтительно выполняют при температуре приблизительно $75^\circ C$ или более, как объяснялось выше. Еще более предпочтительно реакцию проводят, по меньшей мере, в течение значительной части времени реакции при температуре приблизительно $80^\circ C$ или более.

Также изучали зависимость скорости окисления от скорости перемешивания. Все исходные материалы, молярное соотношение, температуру и давление поддерживали постоянными. Получали полисульфид калия и подвергали окислению при 40 psi и скорости перемешивания 400, 600, 800 и 1000 об/мин (± 10 об/мин). Завершение реакции определяли по отрицательному результату реакционной смеси с тестовой бумагой с ацетатом свинца. Результаты показаны в табл.3.

Таблица 3
Зависимость скорости окисления от скорости перемешивания

Скорость перемешивания (об/мин)	Время окисления (часы)	Средняя скорость окисления (грамм тиосульфата калия/мин)
400	10,50	0,67
600	2,95	2,39
800	1,78	3,92
1000	0,92	7,62

Эти данные показывают, что чем быстрее скорость перемешивания, тем короче время реакции, хотя при скорости выше 600 об/мин влияние было довольно небольшим. Следовательно, следует учитывать надлежащее перемешивание газа/жидкости.

Поскольку правильное перемешивание важно предпочтительно, чтобы способ выполняли в подходящем оборудовании. Следовательно, этот способ предпочтительно осуществляют в технологическом оборудовании для контактирования газа и жидкости, выбранном из группы, состоящей из пузырьковых колонн, насадочных колонн, тарельчатых колонн, распылительных колонн, реакторов с механическим перемешиванием, петлевых реакторов со струйным смешиванием, трубчатых реакторов, реакторов с мешалкой, поточных смесителей с высоким усилием сдвига и высокой ударной нагрузкой, а также техно-

логии кавитационного реактора. В предпочтительном варианте осуществления изобретения окисление выполняют с использованием поточного смесительного оборудования и/или технологии кавитационного реактора при давлении кислорода до приблизительно 20 МПа (3000 psig).

Предпочтительно способ получения тиосульфата калия согласно изобретению для использования в качестве удобрения включает следующие стадии:

- a) получение раствора полисульфида калия;
- b) добавление в раствор окислителя, предпочтительно кислорода, и осуществление взаимодействия раствора в условиях, подходящих для образования тиосульфата калия;
- c) использование периодического процесса или использование реакторов с непрерывным перемешиванием, включающих по меньшей мере два реактора с непрерывным перемешиванием, для завершения окисления;
- d) использование подходящих условий и заданных параметров для производства высокочистого и высококонцентрированного раствора тиосульфата калия, подходящего в качестве удобрения, и
- e) извлечение тиосульфата калия периодическим или непрерывным способом.

В предпочтительном способе получения высококонцентрированного тиосульфата калия можно избежать необходимости концентрирования конечного раствора тиосульфата калия путем использования достаточно высококонцентрированного раствора гидроксида калия. Таким образом, способ изобретения имеет значительную экономическую выгоду по сравнению с другими способами, особенно из-за затрат на инвестиции, эксплуатацию и техническое обслуживание по одной или более из следующих позиций: (a) системы водяного охлаждения, (b) паровые котлы и системы конденсации и/или (c) насосы и системы трубопроводов.

В. Непрерывное получение тиосульфата калия в CSTR.

Информация и положения, описанные выше для периодического способа, в значительной мере также применимы к непрерывному способу. Следовательно, предпочтительные диапазоны и/или оборудование, описанные для периодического способа, также применимы к непрерывному способу, если не указано иное.

Тиосульфат калия может быть получен с использованием реакторов CSTR и в соответствии с условиями реакции, специально установленными для этого способа. В способе получения тиосульфата калия были созданы CSTR с более коротким временем пребывания, чем первоначально было предсказано моделями, на основе лабораторных серийных испытаний и полномасштабного серийного производства. Однако это зависит от нескольких конструктивных параметров. Как экспериментальные, так и лабораторные испытания показывают, что скорость производства тиосульфата калия может быть улучшена за счет использования более высокого давления.

Испытания, проведенные в лаборатории, показали определенные взаимосвязи между давлением, температурой, временем обработки и стабильностью продукта. Было обнаружено, что зависимость между давлением и временем обработки в основном линейная при давлениях от приблизительно 276 до приблизительно 552 кПа (от приблизительно 80 до приблизительно 80 psi). Выше приблизительно 552 кПа (приблизительно 80 psi) повышенное давление, по-видимому, мало влияет на скорость реакции. Следовательно, предпочтительное давление составляет приблизительно 689 кПа (приблизительно 100 psi) или менее, предпочтительно приблизительно 552 кПа (приблизительно 80 psi) или менее. Очень высокие давления могут быть использованы, но менее предпочтительны из-за относительно высоких инвестиций. Между приблизительно 276 и приблизительно 552 кПа (приблизительно 40 и 80 psi) существует обратная линейная зависимость между давлением окисления и временем обработки. Давление также влияет на стабильность продукта, что может быть определено снижением pH с течением времени. При более высоких давлениях предпочтительно использовать оптимизированный профиль рабочих условий для улучшения стабильности продукта.

Опытно-промышленные испытания показали, что продукт остается более стабильным, и завершение окисления происходит быстрее, чем ожидалось на основе лабораторных испытаний. В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению оптимизируют конструкцию и режим работы реактора и импеллера для оптимальной подачи кислорода на границу газ/жидкость. Анализ продукта тиосульфата калия, который был предсказан моделью, был фактически ближе к анализу после первого CSTR, а не после третьего. Опытно-промышленные испытания показали, что стабильность продукта и полнота реакции легко контролируются путем изменения давления и температуры в различных CSTR.

Следовательно, предпочтительно проводить непрерывный процесс в одном реакторе CSTR с полисульфидом калия, а затем в двух CSTR для окисления с соответствующими дополнительными приспособлениями.

Была подробно изучена возможность получения тиосульфата калия с использованием реакторов с непрерывным перемешиванием (CSTR) путем окисления полисульфида калия с использованием кислорода. Основной проблемой при получении тиосульфата калия путем окисления полисульфида калия является стабильность pH продукта.

Для производства тиосульфата калия сначала получают полисульфид калия; исходные материалы постоянно помещают в реактор. На этой стадии реактор нагревают в течение определенного времени при

указанной температуре. Окисление начинают с установки давления на кислородном баллоне, затем открывают клапан в реактор. Кислород подают ниже поверхности жидкости. Образцы отбирают из клапана на кислородной линии; жидкость возвращается к отводу для отбора проб.

Проводили опытно-промышленные испытания с использованием серии CSTR. В опытно-промышленных испытаниях использовали один реактор для реакции полисульфида калия и три меньших реактора, следующих за ним, которые могут находиться под давлением и могут быть использованы для реакции окисления. Реактор для реакции полисульфида калия имеет полную паровую рубашку, подключенную для поддержания желаемой температуры реакции. Реакторы окисления имеют рубашки вокруг корпуса с охлаждающей и/или теплой водой. Подачу жидкости измеряют путем суммирования продукта и контролируют путем установки скорости подающего насоса. Общий расход кислорода регистрируют с помощью массового расходомера, а для справочной информации устанавливают отдельные ротаметры для реакторов на месте. Также регистрируют температуру и давление на каждом из реакторов.

Важным соображением при поддержании хорошей скорости окисления является создание эффективного контакта газ/жидкость, обеспечивающего достаточную площадь контакта и время контакта кислородсодержащего газа и жидкого полисульфида калия. Контакт очень важен, потому что реакция в основном происходит на границе раздела кислородсодержащий газ-жидкость. Если эта область границы раздела недостаточна, реакция будет медленной. Кроме того, медленная реакция может привести к большему количеству нежелательных побочных продуктов. Скорость окисления тиосульфата калия в CSTR, по-видимому, скорее ограничивается массопереносом, а не кинетикой.

Для обеспечения достаточного времени пребывания для реакции окисления обычно используют последовательность CSTR, например, из 3, 4 или 5. Количество CSTR основано на моделировании времени пребывания в системе. Использование последовательности CSTR удерживает продукт в системе дольше, чем в одном реакторе, и это позволяет постепенно наращивать концентрации.

Для калибровки скорости мешалки и определения времени проведения окисления для целей моделирования использовали испытательные прогоны. Была определена скорость мешалки, при которой реакция была завершена за оптимальное время, в то время как более низкие скорости не вводили бы кислород в жидкость, что увеличивало бы требуемое время в реакции.

Чтобы гарантировать, что испытания проводят в течение подходящего периода времени, процесс контролировали и тщательно отбирали пробы в течение первых 10 ч. На этом этапе было определено, что непрерывная реакция находится в равновесном состоянии, и оказалось, что выход во втором и третьем CSTR был приблизительно одинаковым. Это явно позволило сделать вывод о том, что двух CSTR должно быть достаточно для полной конверсии. Тем не менее, в другой конфигурации может быть предпочтительнее иметь 3 или 4 CSTR в последовательности. По меньшей мере один дополнительный CSTR или дополнительный реактор периодического действия можно использовать в качестве реактора для выдерживания, в котором при более низкой температуре обеспечивается полная реакция при снижении риска побочных реакций.

Испытание проводили при давлении приблизительно 300 кПа (3 бар, 43,5 psi) и потоке приблизительно 60-65 кг/ч продукта тиосульфата калия, что обеспечивало обычное время обработки в течение трех часов. Реакция была очень близка к завершению после CSTR второй стадии.

На основании собранных данных оказалось, что на завершающей стадии требуется только два CSTR (на основе конструктивных моделей и конфигурации смешивания опытно-промышленного масштаба), чтобы обеспечить полное окисление продукта; хотя это зависит от линейности масштабирования. Использование только двух CSTR обеспечивает значительную экономию средств по сравнению с вариантом с тремя CSTR.

Также представляется возможным получить продукт тиосульфата калия непрерывным способом, который является, по меньшей мере, таким же стабильным, как тиосульфат калия, полученный с использованием оптимизированного периодического окисления. Эти результаты, касающиеся стабильности, являются в некоторой степени неожиданными, поскольку в способе с CSTR часть продукта, загружаемого в систему, имеет короткое время пребывания для окисления, в то время как другая часть продукта может оставаться в системе в течение очень долгого времени. Как неполное окисление, так и избыточное окисление могли бы оказать отрицательное влияние на конечный продукт.

В случае, если окажется, что некоторая часть продукта, возможно, не была полностью окислена, поскольку не было достаточного времени пребывания в реакторе, предпочтительным может быть завершающая стадия, чтобы полностью завершить реакцию до приблизительно 100%-го окисления. Однако испытания с двумя CSTR показали, что приблизительно 100% окисления полисульфида калия до тиосульфата калия может быть достигнуто в реакторах окисления CSTR и завершающая стадия не требуется.

Как в периодическом, так и в непрерывном способе потоки побочных продуктов или потоки отходов будут рециркулированы частично или полностью. Предпочтительно примеси удаляют, по меньшей мере, частично из потоков отходов перед рециркуляцией. В частности, потоки жидких отходов рециркулируют в подходящее место в один из реакторов. Конденсируемые соединения в газовых потоках можно отделять от инертных газообразных компонентов газового потока, и такие соединения можно рецирку-

лизовать насколько это возможно.

Поскольку перемешивание важно, настоящее изобретение также относится к контакторно-реакторному устройству для взаимодействия полисульфида калия и кислорода с получением раствора тиосульфата калия с использованием по меньшей мере одного реактора периодического действия или реактора CSTR, содержащему:

- а) смешивающее оборудование, выполненное с возможностью оптимизации контакта с кислородом в окислителе и оптимизации времени пребывания в реакторах;
- б) конструкцию реактора с номинальными значениями температуры и давления, обеспечивающими производство в оптимальных рабочих условиях;
- в) системы подачи и выпуска окислителя/кислорода, выполненные с возможностью минимизации вспенивания и обеспечения приемлемых требований к выпуску;
- г) конструкцию для корректировки количества реакторов и их размеров, существенно оптимизирующую общее время пребывания в системе; и
- е) установку трубопроводов в сочетании с конструкцией реакторной мешалки для оптимизации времени пребывания в реакторе по сравнению с теоретическим средним временем пребывания.

Предпочтительно контакторное/реакторное устройство оборудовано средствами нагрева и охлаждения.

Следовательно, эффективность смешивания предпочтительно максимизируется для увеличения контакта между введенным кислородом и жидкостью в реакторе.

С коммерческой точки зрения предпочтительно оптимизировать конструкцию реактора, чтобы минимизировать время реакции для периодического способа или улучшить время пребывания и эффективность реакции в непрерывном способе.

Были изучены свойства тиосульфата калия для определения концентрации на основе удельного веса. Результаты показаны на фиг. 8.

Способом по настоящему изобретению можно получить тиосульфат калия с минимальным уровнем твердых побочных продуктов. Если его нужно использовать в качестве жидкого удобрения, в нем предпочтительно отсутствуют твердые вещества. Следовательно, количество сульфата калия в смеси предпочтительно составляет приблизительно 0,4 мас.% или ниже, предпочтительно приблизительно 0,3 мас.% или ниже. Тиосульфат калия можно фильтровать для удаления твердых веществ. В способе по настоящему изобретению возможно получение тиосульфата калия с низким или очень низким содержанием полиитионатов, которые являются растворимыми побочными продуктами окисления. Предпочтительно их количество составляет приблизительно 100 ppm (частей на миллион) или менее, еще более предпочтительно приблизительно 10 ppm или менее.

Продукт тиосульфата калия, полученный в соответствии с изобретением, представляет собой высококонцентрированный раствор с концентрацией вплоть до приблизительно 55%. Его можно высушить обычными способами, такими как распылительная сушка или сушка вымораживанием, чтобы получить твердый тиосульфат калия. Тиосульфат калия предпочтительно используют в жидкой форме. pH тиосульфата калия может первоначально составлять 10 или ниже, но может уменьшаться в первые сутки хранения. Концентрированный тиосульфат калия может иметь pH приблизительно 9 или ниже (который предпочтительно измеряют приблизительно через 2 недели хранения); однако при разбавлении для листовного распыления pH будет существенно ниже, менее приблизительно 8, так как раствор для листовного распыления будет разбавляться по меньшей мере в 10 раз.

Тиосульфат калия, имеющий предпочтительный pH приблизительно 8 или ниже, также очень подходит для смешивания с другими удобрениями, микроэлементами, регуляторами растений или другими соединениями, которые распыляют на растения и сельскохозяйственные культуры.

Примеры

Ниже представлены иллюстративные варианты осуществления изобретения со ссылкой на способы получения тиосульфата калия, описанные выше:

Пример 1. Полисульфид калия из 50%-го раствора КОН.

414 г воды помещают в реактор с перемешиванием, снабженный термометром, нагревательными и охлаждающими устройствами, манометром, добавляют 305,1 г 90% КОН с последующим добавлением 179,1 г серы. Экзотермическую смесь перемешивают в течение 40-60 мин для завершения реакции. Ход реакции контролируют на основании титриметрического потребления йода при титровании тиосульфатом натрия. Результаты при медленном добавлении серы показаны в табл.4:

Таблица 4

Реакция образования полисульфида калия
при медленном добавлении S

мин	Всего грамм S	мл I ₂ /г полисульфида калия	моль S	S:K	грамм образца	мл I ₂	мл тиосульфата натрия	мл потребленного I ₂	г добавленной S
0	21,00		0,655	0,134					21,00
11	58,40		1,82	0,37					37,40
21	78,20	46,83	2,44	0,50	0,39	20,3	2,07	18,26	19,80
30	101,60	44,84	3,17	0,65	0,66	40,7	11,07	29,60	23,40
42	123,60	46,98	3,86	0,79	0,57	40,7	13,88	26,78	22,00
53	163,50	46,13	5,10	1,04	0,51	40,7	17,14	23,52	39,90
64	179,10	43,03	5,59	1,14	0,31	20,3	6,99	13,34	15,60
119	179,10	41,02	5,59	1,14	0,32	20,3	7,21	13,13	0,00

Пример 2. Полисульфид калия из гранул КОН.

Раствор полисульфида калия получали путем добавления 262,1 г гранул КОН с 90% чистотой, 362,2 г воды и 135,18 г серы. Серу добавляли медленно и температуру реакции поддерживали примерно на уровне 90-92°C. После добавления серы темно-красный раствор перемешивали при этой температуре в течение дополнительных 20-30 мин.

Пример 3. Получение тиосульфата калия - периодический способ.

Вышеописанный полисульфид калия находится в реакторе с перемешиванием, который может находиться под давлением до примерно 4-8 атмосфер и продувается до введения кислорода. Раствор полисульфида перемешивают умеренно, чтобы обеспечить равномерную поверхность раздела жидкость-газ и без образования вихрей. Воздух продувают из системы. Окисление кислородом начинают путем введения кислорода в систему и поддержания давления в системе до 276-414 кПа (40-60 psig). Температуру в реакторе поддерживают примерно на уровне 90-92°C. Окисление продолжают до тех пор, пока кислород не перестанет поглощаться, что будет видно из-за отсутствия падения давления или повышения температуры.

Пример 4. Получение тиосульфата калия - непрерывный способ в лабораторном масштабе.

Цель этой процедуры состояла в том, чтобы продемонстрировать возможность получения тиосульфата калия непрерывным способом. Эту возможность определяли на основании стабильности анализа тиосульфата калия и минимального количества сульфата или полиитионатов в готовом продукте. Этот способ предназначен для моделирования способа получения тиосульфата калия в CSTR. Целью этого эксперимента было моделирование непрерывного окисления без полного окисления продукта. В качестве реактора для завершения реакции можно использовать последующий CSTR. Синтезировали 1 л полисульфида калия. Половину синтезированного раствора полисульфида калия возвращали в реактор и начинали окисление с этой порции. Почти в конце окисления отбирали 50 мл содержимого реактора и заменяли его на 50 мл оставшегося полисульфида калия. Каждый собранный образец - предполагалось, что промежуточные образцы были близки к завершению, но обработаны не полностью, - подвергали оценке на S₂O₃²⁻ с помощью IC, на йодное титрование, видимый цвет и pH. Данные представлены в табл.5.

Таблица 5

Оценка получения тиосульфата калия в CSTR

№ образца	Цвет	pH	Мас. % K ₂ S ₂ O ₃	Потребленный йод мл/г
1	Темно-красный	14	16,31	45,39
2	Красный	12,28	26,44	41,38
3	Светло-красный	10,51	38,33	35,43
4	Светло-красный	10,21	50,10	30,59
5	Желтый	10,01	52,69	28,60
6	Желтый	10	53,04	26,25
7	Желтый	10	52,67	25,01
8	Светло-желтый	9,92	52,53	26,21
9	Бесцветный	8,00	53,64	25,73

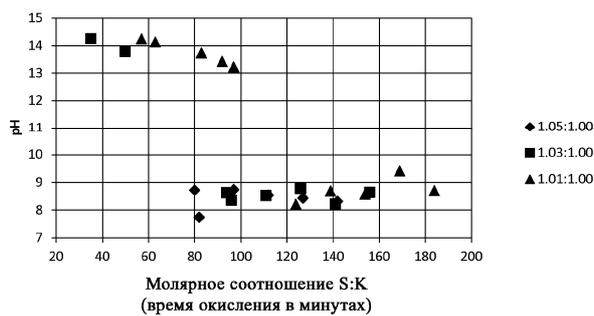
Примечание. Образец № 9 - это готовый продукт. Эта процедура также подтвердила, что продукт

тиосульфата калия оставался стабильным на протяжении всего процесса.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения тиосульфата калия, включающий следующие стадии:
стадия (1): получение раствора гидроксида калия;
стадия (2): добавление к этому раствору серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия от 1:1 до 6:1;
стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ при температуре от 70 до 110°C с образованием реакционной смеси, содержащей полисульфид калия;
стадия (4): добавление к реакционной смеси окислителя, где окислитель представляет собой кислородсодержащий газ, воздух, обогащенный кислородом воздух или чистый кислород, и осуществление взаимодействия при температуре от 60 до 110°C с образованием тиосульфата калия; и
стадия (5): извлечение тиосульфата калия.
2. Способ по п.1, где стадия (2) включает добавление серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия от 4:1 до 6:1.
3. Способ по п.2, где стадия (2) включает добавление серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия от 2:1 до 4:1.
4. Способ по п.3, где стадия (2) включает добавление серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия от 1:1 до 1,5:1.
5. Способ по п.4, где стадия (2) включает добавление серы при молярном соотношении сера:гидроксид калия 1,05:1.
6. Способ по любому из пп.1-5, где стадия (2) дополнительно включает использование раствора гидроксида калия с концентрацией более 30 мас. %.
7. Способ по любому из пп.1-6, где стадия (2) дополнительно включает использование раствора гидроксида калия с концентрацией между 40 и 60 мас. %.
8. Способ по любому из пп.1-7, где стадия (3) включает осуществление взаимодействия при температуре от 85 до 95°C.
9. Способ по любому из пп.1-7, где стадия (3) включает осуществление взаимодействия при температуре от 80 до 110°C в течение от 0,5 до 3 ч.
10. Способ по любому из пп.1-9, где стадия (1) дополнительно включает стадию образования указанного раствора гидроксида калия путем объединения гидроксида калия и воды.
11. Способ по любому из пп.1-10, где гидроксид калия имеет чистоту от 90 до 99%.
12. Способ по любому из пп.1-11, где сера имеет чистоту по меньшей мере 94%.
13. Способ по любому из пп.1-12, где стадия (4) включает осуществление взаимодействия при температуре от 70 до 110°C.
14. Способ по любому из пп.1-13, где стадия (4) включает осуществление взаимодействия при температуре от 80 до 95°C.
15. Способ по любому из пп.1-14, где способ выполняют как периодический способ или как непрерывный способ в последовательности реакторов с непрерывным перемешиванием (CSTR).
16. Способ по п.15, где стадия (4) включает добавление окислителя и приложение перемешивания для полного окисления полисульфида калия в периодическом способе или для частичного окисления полисульфида калия в первом CSTR.
17. Способ по любому из пп.1-16, где окисление на стадии (4) выполняют под давлением от 69 кПа (10 фунтов на квадратный дюйм) до 551 кПа (80 фунтов на квадратный дюйм).
18. Способ по любому из пп.1-17, где окисление выполняют с использованием поточного смешительного оборудования и/или технологии кавитационного реактора при давлении кислорода до 21 МПа (3000 фунтов на квадратный дюйм изб.) и где окисление выполняют с использованием периодического способа или комбинации реакторов с непрерывным перемешиванием.
19. Способ по любому из пп.1-18, где раствор, полученный на стадии (4), контролируют для поддержания рН между 5,0 и 9,0 в резервуаре для хранения, оснащенном мешалкой и рН-электродом.
20. Способ по любому из пп.1-19 для получения раствора тиосульфата калия с концентрацией 45-56 мас. % с использованием раствора гидроксида калия с концентрацией 45 мас. % или более для растворения серы и с последующим окислением раствора полисульфида калия кислородсодержащим газом с получением раствора тиосульфата калия с концентрацией 45-56 мас. % без необходимости в специальной стадии концентрирования.
21. Способ по любому из пп.1-20, где тиосульфат калия имеет одну или более из следующих характеристик: (i) концентрацию 45-56 мас. %; (ii) количество твердых веществ менее 3 мас. %; (iii) рН, измеренный через 2 недели хранения, составляет от 6,5 до 9.
22. Способ по п.21, где нет видимых нерастворимых побочных продуктов.

Окисление полисульфида калия;
Зависимость pH от молярного соотношения S:K



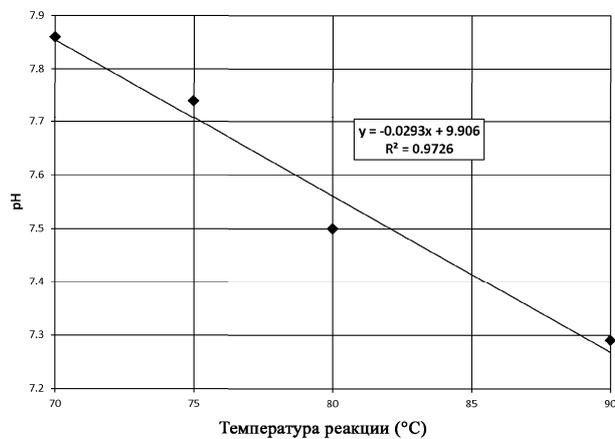
Фиг. 1

Тиосульфат калия с использованием различного исходного материала серы для времени окисления и анализа тиосульфата калия



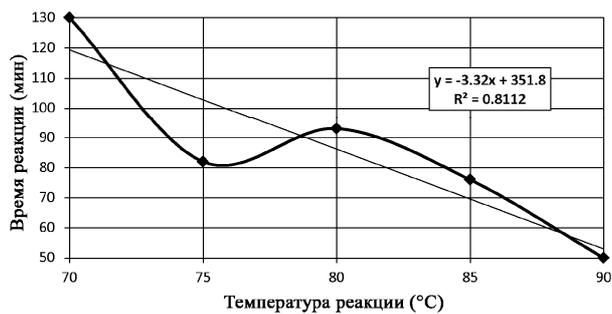
Фиг. 2

Зависимость pH от температуры реакции окисления полисульфида калия при завершении реакции



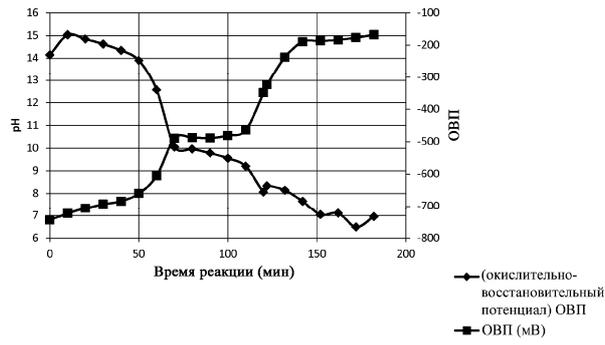
Фиг. 3

Зависимость времени реакции от температуры реакции окисления полисульфида калия



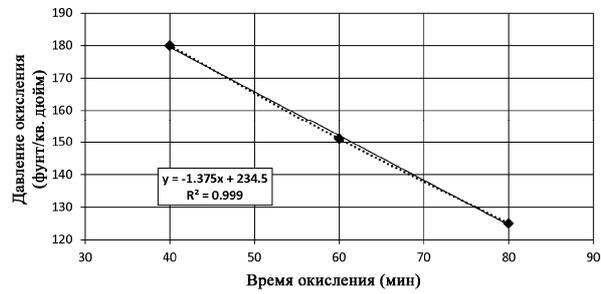
Фиг. 4

Реакция тиосульфата калия, зависимость рН/ОВП от времени; S:K 1,05:1,00, температура окисления составляет 90 °С



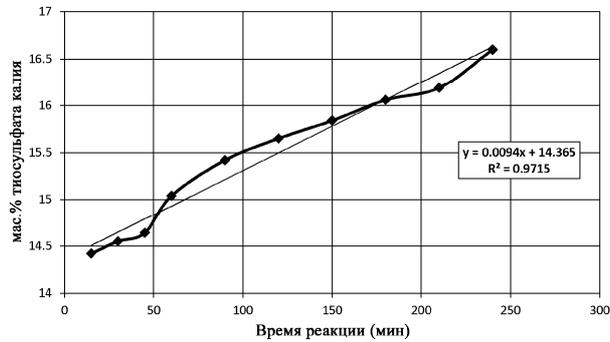
Фиг. 5

Окисление полисульфида калия до тиосульфата калия при 90 °С; зависимость времени окисления от давления окисления



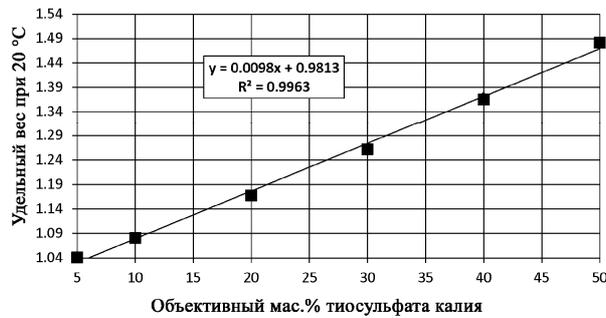
Фиг. 6

Концентрация тиосульфата калия; зависимость концентрации тиосульфата калия от времени реакции



Фиг. 7

Синтез тиосульфата калия; зависимость удельного веса при 20 °С от концентрации



Фиг. 8



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2