

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 105839

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

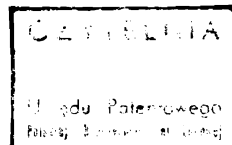
Zgłoszono: 29.03.76 (P. 188355)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 29.02.1980

**Int. Cl². C07C 55/06
C01D 9/08**



**Twórcy wynalazku: Tadeusz Rosół, Romuald Bogoczek, Werner Kuszka,
Franciszek Górka, Hanna Hauke, Jerzy Wasilewski**

**Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów;
Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego, Wrocław (Polska)**

Sposób wytwarzania kwasu szczawiowego i saletry sodowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu szczawiowego i saletry sodowej z mrówczanu sodowego i kwasu azotowego. Znany jest proces termicznego przetwarzania mrówczanu sodowego w szczawian sodowy. Proces ten zachodzi w temperaturze od 300 do 470°C z wydzielaniem wodoru. Otrzymany stop oprócz szczawianu sodowego, zawiera zanieczyszczenia w postaci węglanu i mrówczanu sodowego i innych składników. Zgodnie z dotychczasowym rozwiązaniem kwas szczawiowy wytwarza się przez rozpuszczenie powyższego stopu w wodzie, zadanie roztworu mlekiem wapiennym, oddzielenie wytrąconego szczawianu wapniowego i jego rozkład kwasem siarkowym. Uzyskany po oddzieleniu osadu siarczanu wapniowego, roztwór kwasu szczawiowego podgęszcza się i poddaje krystalizacji, otrzymując krystaliczny, dwuwodny kwas szczawiowy zanieczyszczony siarczanem wapniowym. Dokładne usunięcie tego zanieczyszczenia z kwasu szczawiowego jest trudne, ze względu na częściową rozpuszczalność siarczanu wapniowego w wodzie. Ponadto, w wyniku procesu otrzymuje się trudny do wykorzystania odpad produkcyjny w postaci wilgotnego siarczanu wapniowego. Saletrę sodową wytwarza się z roztworów otrzymanych w wyniku absorpcji tlenków azotu prowadzonej w wodnym środowisku w obecności węglanu sodowego. Roztwory te oprócz azotanu sodowego zawierają azotyn i węglan sodowy. Przeróbka tych zanieczyszczeń na azotan sodowy wymaga zadania roztworu kwasem azotowym, jednakże reakcja zachodzi z wydzielaniem kłopotliwej dla otoczenia mieszaniny tlenków azotu z dwutlenkiem węgla. Niezależnie od tego znany jest proces wymiany jonowej przeprowadzanej za pomocą organicznych wielkocząsteczkowych wymienników jonowych, który polega na zamianie w solach, kationu metalicznego na jon wodorowy a następnie na uaktywnieniu zdeaktywowanego wymiennika jonowego przez kontaktowanie go z kwasem solnym lub siarkowym. Proces wymiany jonowej znalazł w przemyśle szerokie zastosowanie przy uzdatnianiu i demineralizacji wody. Celem wynalazku jest opracowanie prostego rozwiązania, umożliwiającego przeróbkę stopu, otrzymanego w wyniku ogrzewania mrówczanu sodowego w temperaturze 300–470°C, na kwas szczawiowy i azotan sodowy, z równoczesnym uniknięciem powstawania, kłopotliwych dla otoczenia odpadów produkcyjnych. Zgodnie z wynalazkiem stop powyższy rozpuszcza się w środowisku wodnym, uzyskując roztwór

pierwotny o stężeniu korzystnie od 5 do 20% wagowych, po czym lub równocześnie wprowadza się doń kwas szczawiowy w ilości do 1% od masy roztworu. Roztwór ten miesza się z dodatkiem słabo kwaśnego kationitu i ogrzewa w zakresie temperatur 60 do 90°C celem rozkładu (dekarboksylacji) niektórych niepożądanych w nim składników i odgazowania roztworu z powstających w tym procesie gazów. Następnie tak przygotowany roztwór kontaktuje się ponownie ze słabo kwaśnym kationitem, aż do usunięcia z roztworu, korzystnie od 5 do 50% zawartych w nim atomów sodu. Uzyskany w ten sposób roztwór pośredni kontaktuje się z mocno kwaśnym, będącym ewentualnie w mieszaninie ze słabo kwaśnym kationitem, aż do usunięcia z roztworu korzystnie ponad 95% zawartych w nim atomów sodu, otrzymując roztwór kwasu szczawiowego. Podstawione sodem kationity najpierw mocno kwasowy potem słabo kwasowy, poddaje się następnie w temperaturze otoczenia działaniu wodnego roztworu, zawierającego wagowo od 5 do 20% kwasu azotowego, uzyskując roztwór azotanu sodowego, który ewentualnie poddaje się neutralizacji, oraz zregenerowane kationity zawierające do 5% sodu, które ponownie wykorzystuje się do usuwania atomów sodu z dalszej części roztworu pierwotnego oraz pośredniego. Roztwór pierwotny lub roztwór pośredni poddaje się zawsze odgazowaniu, korzystnie w temperaturze od 60 do 90°C, zaś otrzymane roztwory kwasu szczawiowego i azotanu sodowego przerabia się według znanych rozwiązań. Również oddzielanie kationitów od roztworów prowadzi się w znany sposób. W przypadku wytwarzania krystalicznego dwuwodnego kwasu szczawiowego, roztwór pokrystaliczny zawierający powyższy związek w postaci rozpuszczonej wykorzystać można do sporządzania roztworu pierwotnego. Kationit mocno kwaśny można stosować w mieszaninie z kationitem słabo kwaśnym. Rozwiązanie według wynalazku umożliwia znaczne uproszczenie sposobu wytwarzania kwasu szczawiowego i azotanu sodowego, oraz uniknięcie otrzymywania szkodliwych dla otoczenia odpadów produkcyjnych. Wynalazek wyjaśniono bliżej w przykładach wykonania.

Przykład I. W ogrzewanym zbiorniku o pojemności 14 l zawierającym 9 l wody, wyposażonym w mieszadło, umieszczono 1 kg ochłodzonego do 90°C stopu soli sodowych, uzyskanego uprzednio przez ogrzewanie mrówczanu sodu w temp. 400°C do chwili zaprzestania wydzielania się wodoru. Po wymieszaniu powstałej zawiesiny zakwaszono ją za pomocą 1 l nasyconego w temp. pokojowej roztworu kwasu szczawiowego i ogrzewano w temp. 85°C, mieszając stale, celem rozpuszczenia osadu i zaprzestania wydzielania się pęcherzyków gazu. Następnie sączone otrzymany roztwór kolejno przez dwie kolumny jonitowe, z których pierwsza o obj. 1,8 l zawierała kationit słabo kwaśny – Wofatit CA 20 w postaci H^+ , druga zaś o obj. 2,7 l – Wofatit KS – 10 w postaci H^+ . Przesącz z kolumn po ich dodatkowym przemyciu wodą w ilości 1,5 l ochłodzono do temp. 0°C. Z przesączu wykrystalizował produkt, który następnie po osączeniu wysuszone w temp. 75°C. Otrzymano 359 g kwasu szczawiowego dwuwodnego. Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. ok. 150 ml i po wykrystalizowaniu otrzymano jeszcze 542 g produktu. Otrzymany produkt topił się w temp. 97–99°C a zawartość popiołu siarczanowego wynosiła poniżej 0,08%.

Regeneracja kationitów. Zużyte wymiennicze jonowe uaktywniono w ten sposób, że przez kolumnę z kationitem mocno kwasowym przepuszczano w temperaturze otoczenia kwas azotowy 15%-owy, w ilości 5,95 l. Otrzymany roztwór zawierający kwas azotowy i azotan sodu przepuszczono następnie (w temperaturze otoczenia) przez kolumnę z kationitem słabo kwasowym. Każdą kolumnę przemyto następnie wodą (aż do uzyskania pH 2), którą dołączono następnie do roztworu otrzymanego z regeneracji kationitów. Uzyskano w ten sposób 7,9 l kwaśnego roztworu $NaNO_3$, z którego po dodaniu 15,4 g Na_2CO_3 otrzymano roztwór obojętny saletry sodowej, zawierający 155 g $NaNO_3/l$.

Przykład II. W naczyniu pojemności 18 l umieszczono 1,5 kg tego samego lecz zimnego stopu soli sodowych jak w przykładzie 1, i 14 l wody, ogrzano do temperatury 70°C po czym dozowano ok. 400 g słabo kwasowego kationitu – Wofatit CP w formie H^+ . Zawiesina burzyła się, uchodziły z niej gazy i jednocześnie obserwowano rozpuszczenie się wymienionego stopu soli sodowych. Po zaprzestaniu burzenia się wodnej zawiesiny, odsączono kationit, przemywając go wodą w ilości 450 ml. Połączone przesącze w temp. 70°C doprowadzano do ogrzanej kolumny kationitowej o obj. 4 l zawierającej Wofatit KPS/ H^+ . Sączone z prędkością liniową 2 cm/min, przemywając następnie wodą do uzyskania obojętnego odcieku, co wymagało zastosowania około 2 l wody gorącej. Odcieki zbierano frakcjami i po ochłodzeniu wydzielali się z nich krystaliczny kwas szczawiowy w ilości 443 g. Pozostałe roztwory odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. około 250 ml przy czym wydzielilo się jeszcze 781 g produktu. Otrzymany kwas szczawiowy posiadał temperaturę topnienia 99–100°C i zawierał popiołu oznaczonego jako siarczan mniej niż 0,1%.

Regeneracja kationitów. Zużyte wymiennicze jonowe regenerowano w ten sposób, że przez kolumnę z kationitem mocno kwasowym, przepuszczano w temperaturze pokojowej 9 l kwasu azotowego 15%-wego. Wyciek z kolumny mieszano następnie przez 2 godziny z kationitem słabo kwasowym; również w temperaturze otoczenia. Uzyskano w ten sposób 8,9 l roztworu $NaNO_3$, zawierającego nadmiarowy kwas azotowy. Zregenerowane kationity przemywano następnie wodą destylowaną aż do uzyskania pH 3. Roztwory z przemywania kolumn dołączono następnie do roztworu $NaNO_3$ zawierającego nadmiarowy kwas azotowy. Uzyskano w ten

sposób 10,9 l kwaśnego roztworu NaNO_3 , który zobojętniono przez dodanie 37,8 g Na_2CO_3 . Tak otrzymany roztwór azotanu sodu zawierał 180 g NaNO_3 /l.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu szczawiowego i saletry sodowej drogą przeróbki w procesie wymiany jonowej na organicznych wymiennicach jonowych roztworu powstałego przez rozpuszczenie w środowiku wodnym stopu otrzymanego w wyniku ogrzewania mrówczanu sodowego w temperaturze $300\text{--}470^\circ\text{C}$, z n a m i e n n y t y m, że wymieniony stop rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem kwasu szczawiowego uzyskując roztwór pierwotny, zawierający wagowo od 5 do 20% wymienionego stopu i do 1% kwasu szczawiowego, oraz miesza ze słabo kwasowym kationitem celem dokonania rozkładu niepożądanych składników roztworu przez dekarboksylację i odgazowania roztworu a następnie kontaktuje się roztwór ze słabo kwasowym kationitem celem usunięcia z roztworu korzystnie od 5 do 50% zawartych w nim jonów sodu uzyskując roztwór pośredni, który kontaktuje się z mocno kwasowym kationitem ewentualnie będącym w mieszaninie ze słabo kwasowym kationitem, aż do usunięcia z roztworu pośredniego, korzystnie ponad 95% zawartych w nim jonów sodu, otrzymując roztwór zawierający obok innych substancji kwas szczawiowy, po czym podstawione sodem kationity poddaje się działaniu wodnego roztworu, zawierającego wagowo od 5 do 20% kwasu azotowego, w kolejności najpierw kationit mocno kwasowy potem kationit słabo kwasowy, uzyskując roztwór saletry sodowej, który ewentualnie dodatkowo poddaje się neutralizacji węglanem sodowym oraz zregenerowane kationity zawierające do 5% jonów sodu, które ponownie wykorzystuje się do rozkładu i odgazowania dalszej części roztworu pierwotnego i do usuwania atomów sodu z tego roztworu lub roztworu pośredniego, przy czym proces odgazowania i proces usuwania jonów sodu z roztworu pierwotnego i pośredniego odbywają się w zakresie temperatur od 60 do 90°C , a proces działania kwasu azotowego odbywa się w temperaturze otoczenia, zaś otrzymane roztwory kwasu szczawiowego i saletry sodowej przerabia się według znanych rozwiązań.