



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.03.75 (P. 178661)

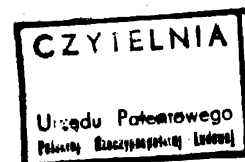
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1978

MKP C07c 53/04

Int. Cl.²
C07C 53/04



Twórcy wynalazku: Bernadeta Andruszkiewicz, Wojciech Czerwiec

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafi-
neryjnego, Płock (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu mrówkowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu mrówkowego metodą ciągłą, na drodze bezpośredniej katalitycznej reakcji tlenku węgla z wodą lub parą wodną.

Powszechnie stosowane w przemyśle metody otrzymywania kwasu mrówkowego polegają na przeprowadzaniu reakcji tlenku węgla z ługiem sodowym, a następnie wydzielaniu kwasu mrówkowego na drodze hydrolizy kwaśnej mrówczanu sodu. Sposoby takie są przedstawione m.in. w opisach patentowych brytyjskich 820 553 i 1 119 455, francuskim 1 429 084, szwedzkim 331 990 oraz japońskim 73-75709. Inną stosowaną metodą otrzymywania kwasu mrówkowego jest zmydlenie mrówczanu metylu na drodze kwaśnej, co przedstawiają opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 2 160 064 i 2 373 583 lub na drodze alkalicznej, co przedstawia opis patentowy japoński 73-23705. Natomiast sposoby otrzymywania mrówczanu metylu przez reakcję tlenku węgla z alkoholem metylowym, co przedstawiają m.in. opisy patentowe: brytyjski 970 072, RFN 1 147 214, szwedzki 146 035, japońskie 52-4569 i 54-1271. Pewną modyfikacją tej grupy metod jest wprowadzenie do układu reagującego dodatkowo amoniaku. Produktem pośrednim jest wtedy formamid, który następnie rozkłada się pod wpływem kwasu siarkowego na kwas mrówkowy i siarczan amonu. Procesy takie przedstawiono w opisach patentowych RFN 924 928, czechosłowackim 148 187, francuskim 819 576 i St. Zjedn. Am. 2 092 723.

2

Kwas mrówkowy otrzymuje się również w procesie wysokociśnieniowym (2000 at) przez reakcję katalityczną tlenku węgla z parą wodną. Oprócz wymienionych metod znane jest otrzymywanie kwasu mrówkowego przez utlenianie węglowodórów, przy oczyszczaniu ścieków celulozowych lub jako produktu ubocznego przy produkcji pentaerytrytu.

Jednak wszystkie stosowane dotychczas metody charakteryzują się wieloetapowością i powstawaniem równowagowych ilości produktów ubocznych, a co za tym idzie niepotrzebnym zużyciem surowców, takich jak kwas siarkowy, ług sodowy itp. Niskie są również wydajności kwasu mrówkowego. Dodatkowym utrudnieniem jest konieczność stosowania drogiej aparatury np. reaktorów wysokociśnieniowych.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć, jeżeli stosuje się sposób według wynalazku, polegający na zastosowaniu bezpośredniej reakcji tlenku węgla z wodą lub parą wodną, w obecności katalizatora należącego do grupy aktywnych, uwodnionych tlenków glinu o strukturze beta.

Według wynalazku proces prowadzi się w typowym reaktorze przepływowym, z warstwą stacjonarną lub fluidalną katalizatora syntezy, w sposób ciągły pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w granicach do 20 at, w temperaturze od 130–300°C, przy stosunku molowym tlenku węgla do pary wodnej nasyconej lub przegrza-

nej wynoszącym 0,4—1,5 i szybkości dozowania reagentów od 0,2—1,5 kg/kg katalizatora/godz.

W przeprowadzonym według wynalazku procesie syntezy na powierzchni katalizatora zachodzi adsorpcja tlenku węgla, który ulega aktywacji i reaguje z parą wodną tworząc kwas mrówkowy. Produkt ten następnie desorbuje się z powierzchni katalizatora, a po schłodzeniu otrzymuje się wodny roztwór kwasu mrówkowego. Nieprzereagowany tlenek węgla jest zawracany do procesu.

Sposób otrzymywania kwasu mrówkowego metodą według wynalazku jest bardziej ekonomiczny od dotychczas stosowanych, ponieważ w procesie syntezy nie powstają produkty uboczne, a używane surowce są tanie i ogólnie dostępne.

Przykład I. Przez stacjonarną warstwę 100 g katalizatora, w postaci aktywnego uwodnionego tlenku glinu o strukturze beta, przepuszczano 0,0084 Nm³ tlenku węgla i 0,0056 Nm³ pary wodnej przez 15 minut, w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1 ata. Po schłodzeniu otrzymano wodny roztwór kwasu mrówkowego w ilości 8,70 g o stężeniu 79,3% wag. Pozostałą część stanowił nieprzereagowany tlenek węgla w ilości 6,30 g.

Przykład II. Przez fluidalną warstwę katalizatora, aktywnego uwodnionego tlenku glinu o strukturze beta, przepuszczono 0,0084 Nm³ tlenku węgla i 0,0118 Nm³ pary wodnej przez 4 minuty, w temperaturze 280°C i pod ciśnieniem 17 ata. Po schłodzeniu otrzymano wodny roztwór kwasu mrówkowego w ilości 16,84 g o stężeniu 71,7% wag.

Pozostałą część stanowił nieprzereagowany tlenek węgla w ilości 3,15 g.

Przykład III. Przez stacjonarną warstwę katalizatora, aktywnego uwodnionego tlenku glinu o strukturze beta, przepuszczono 0,0084 Nm³ tlenku węgla i 0,021 Nm³ pary wodnej przez 80 minut, w temperaturze 300°C i pod ciśnieniem 20 ata. Po schłodzeniu otrzymano wodny roztwór kwasu mrówkowego w ilości 22,6 g o stężeniu 41,7% wag. Pozostałą część stanowił nieprzereagowany tlenek węgla w ilości 4,77 g.

Zastrzeżenia patentowe

- 15 1. Sposób otrzymywania kwasu mrówkowego na drodze bezpośredniej reakcji tlenku węgla z wodą lub parą wodną, **znamienny tym**, że jako katalizator syntezy stosuje się aktywne, uwodnione tlenki glinu o strukturze beta.
- 20 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję syntezy prowadzi się w sposób ciągły na stacjonarnym lub fluidalnym złożu katalizatora, w typowym reaktorze przepływowym.
- 25 3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze od 130—300°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w granicach do 20 ata, przy stosunku molowym tlenku węgla do pary wodnej 0,4—1,5
- 30 i szybkości dozowania reagentów od 0,2—1,5 kg/kg katalizatora/godz.