

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENTII SI MARCI
Bucuresti



(11) Nr. brevet: **106878 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 07 C 55/06;
C 07 C 55/07

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **144950**

(22) Data de depozit: **02.05.90**

(30) Prioritate:

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
30.07.93 BOPI nr. 7/93

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CH 520643; FR 467740

(71) Solicitant: Universitatea "Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, RO

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: Rădulescu Gheorghe, Moise Maria-Ioana, Cornoş Liviu, Cluj-Napoca, Vapler Gheorghe, Orăştie, judeţul Hunedoara, RO

(54) Procedeu de obţinere a acidului oxalic

(57) Rezumat: Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului oxalic, prin dizolvarea, în apă, a masei solide, formate în urma descompunerii termice a formiatului de sodiu, conţinând 63,2% în greutate oxalat de sodiu şi 36,8% în greutate carbonat de sodiu şi hidroxid de sodiu, la temperatura de 60...70°C, cu separarea părţilor insolubile, prin filtrare, urmată de trecerea

printr-o coloană schimbătoare de cationi, puternic acidă, sub forma H - R , pe bază de copolimeri polistiren-divinil-benzen-sulfonatpolistiren-divinil-benzen-acrilat sau polidivinil-benzen-acetacrilat, la un raport volumetric de 10:1, cu evaporarea apei şi separarea cristalelor formate, până când pH-ul efluentului devine slab acid.

Revendicări: 1

RO 106878 B1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului oxalic, destinat a fi utilizat în industria textilă, ca agent decolorant și în industria chimică.

Sunt cunoscute procedee de obținere a acidului oxalic, constând în concentrarea soluției de leșie bisulfitică prin evaporare, urmată de oxidare, cu un amestec format din acid azotic și acid sulfuric, în prezența pentoxidului de vanadiu, drept catalizator, la temperatura de 20...100°C.

De asemenea, sunt cunoscute procedee de obținere a acidului oxalic, prin oxidarea cărbunilor de înaltă calitate, cu oxigenul din aer, în mediu alcalin, la temperatura de 240...270°C și presiunea de 30 bari, prin transformarea electrochimică a zahărului sau prin degradarea hidrolitică și oxidativă a polizaharidelor din lemn.

Aceste procedee prezintă dezavantajul unor randament scăzute și al utilizării unor tehnologii laborioase, cu multiple operații, realizate la presiuni și temperaturi ridicate, unele în prezența unor catalizatori, cu consumuri mari de materiale și de energie.

Este cunoscut un procedeu de obținere a acidului oxalic prin oxidarea etilenglicolului sau a acidului glicolic cu o soluție 2...70% în greutate acid azotic, în raport stoichiometric, în prezența unor compuși cu activare, cum ar fi: acidul sulfuric, oxidul de vanadiu și monoxidul de vanadiu, sau amoniotetравanadatul, luate în proporție de 0,001...0,1% în greutate, la temperatura de 30...100°C, de preferință 60...100°C.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de obținere a acidului oxalic constând în oxidarea propilenei, în două faze, în prima fază cu o soluție apoasă 50...70% în greutate HNO_3 , proporția molară propilenă/ HNO_3 fiind de 0,01...0,5:1, de preferință 0,025:0,1, la temperatura de 10...40°C, de preferință 25...35°C, la presiunea maximă 20 bari, iar în a doua fază cu oxigen sau aer, introduse

printr-o placă poroasă, în aceleași condiții de temperatură și de presiune, urmată de încălzire la 45...100°C, de preferință 50...65°C, cu îndepărtarea vaporilor nitroși pe măsura formării acestora.

Aceste procedee asigură mărirea randamentului, dar prezintă dezavantajul utilizării unor tehnologii laborioase cu utilaje speciale, unele în prezența unor compuși activi greu accesibili, precum și al unor materii prime scumpe, care determină cheltuieli de producție ridicate.

În C.D.Nițescu, *Chimia Organică*, vol I, pag.743, Editura Tehnică, București, 1966, este prezentat un procedeu industrial de obținere a acidului oxalic, care constă în descompunerea termică a formiatului de sodiu, obținut din gaz generator, sulfat de sodiu și var, prin prăjire la temperatura de 420°C, urmată de tratarea oxalatului de sodiu format, cu lapte de var, la temperatura de 80°C, cu separarea oxalatului de calciu și acidularea în două trepte, cu o soluție de 30% în greutate acid sulfuric și cu soluție de 30% în greutate acid azotic, la temperatura de 80°C și purificare.

Temperatura de prăjire a formiatului de sodiu poate fi scăzută prin adăugarea unor mici cantități de hidroxid de sodiu.

În procesul transformării formiatului de sodiu în oxalat de sodiu, rezultă ca produs secundar carbonatul de sodiu, prin eliberarea concomitentă a hidrogenului și a monoxidului de carbon.

Procedeul asigură reducerea cheltuielilor de producție, dar prezintă dezavantajul unor randamente scăzute și al utilizării unei tehnologii laborioase, cu operații multiple.

Procedeul, poate fi simplificat prin transformarea soluției de oxalat de sodiu, în urma trecerii acesteia pe o coloană schimbătoare de cationi puternic acidă, sub forma H-R, pe bază de polidivinilbenzen-sulfonat, care prezintă dezavantajul obținerii unui produs impurificat și

al utilizării unor rășini schimbătoare de cationi, greu accesibile.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a stabili mijloacele și condițiile tehnice pentru separarea oxalatului de sodiu și pentru obținerea acidului oxalic astfel, încât să se obțină un produs de înaltă puritate, asigurându-se mărirea randamentului și utilizarea unor materiale accesibile.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, soluția apoasă rezultată prin dizolvarea masei solide formate în urma descompunerii termice a formiatului de sodiu conținând 63,2% în greutate oxalat de sodiu și 36,8% în greutate carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu, la temperatura de 60...70°C, cu separarea de părțile insolubile prin filtrare, se trece pe o coloană ce conține un cationit puternic acid, obținut prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen și cu grupe sulfonice, acrilice sau metacrilice, la un raport volumetric de 10:1, până când pH-ul efluentului devine slab acid.

Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- se asigură obținerea acidului oxalic de calitate superioară;
- se asigură reducerea consumurilor specifice;
- se asigură reducerea cheltuielilor de producție;
- utilizează rășini schimbătoare de cationi, ușor accesibile;
- se realizează pe instalații existente, fără cheltuieli suplimentare de investiție;
- asigură reducerea poluării mediului înconjurător.

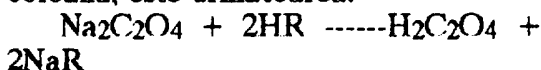
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

O cantitate de 50 g de substanță solidă de formiat de sodiu, rezultată în urma prăjirii formiatului de sodiu, de concentrație 63,2% oxalat de sodiu, se aduce la 1000 ml cu apă, cu obținerea unei soluții având pH-ul alcalin.

După încălzire, la temperatura de

60...70°C, timp de 5 min, cu agitare continuă, soluția obținută se filtrează în vederea separării impurităților. După răcire, până la temperatura camerei, se trece pe o coloană schimbătoare de ioni, sub formă de II-R, de tip VIONIT-CS-3, obținută prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen și cu grupe sulfonice, acrilice sau metacrilice, coloana fiind umplută cu 100 ml schimbător de ioni.

Reacția generală, de schimb ionic, pe coloană, este următoarea:



Rășina schimbătoare de ioni se consideră străpunsă (epuizată) în momentul când pH-ul soluției de ieșire (efluentului) trece spre un pH neutru, ca o consecință a creșterii concentrației ionilor de sodiu.

Soluția de acid oxalic, obținută de pe coloană, se evaporă pe baia de apă, după care se răcește până la obținerea cristalelor de acid oxalic, când sunt îndepărtate urmele de acid formic și acid carbonic.

Din 50 g masă de reacție, cu un conținut de 63,2% oxalat de sodiu, corespunzător la 21,22 g acid oxalic, se obțin 20,17 g acid oxalic, ce corespunde la un randament de 95%.

Revendicare

Procedeu de obținere a acidului oxalic, prin descompunerea termică a formiatului de sodiu, urmată de trecerea soluției de oxalat de sodiu formate pe o coloană schimbătoare de cationi, sub forma H-R, și separarea produsului final, prin cristalizare, caracterizat prin aceea că, soluția apoasă rezultată prin dizolvarea masei solide, formate în urma descompunerii termice a formiatului de sodiu, conținând 63,2% în greutate oxalat de sodiu și 36,8% carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu, la temperatura de 60...70°C, cu separarea părților insolubile prin filtrare, se trece pe o coloană ce conține un cationit puternic acid, obținut

106878

5

prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen și cu grupe sulfonice, acrilice sau metacrilice, la un raport volumetric

6

de 10:1, până când pH-ul efluentului devine slab acid.

Președintele comisiei de invenții: chim. Iliescu Octavian
Examinator: ing. Ioanițescu Traian

Grupe 12

Preț lei 977