(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) Nr. brevet: 119544 B1
(51) Int.Cl.[7] C 07 C 53/06

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 97-02093

(22) Data de depozit: 10.05.1996

(30) Prioritate: 12.05.1995 NO 951885

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.2004 BOPI nr. 12/2004

(45) Data eliberării şi publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecţionare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internaţională PCT:
Nr. NO 96/00115 10.05.1996

(87) Publicare internaţională:
Nr. WO 96/35657 14.11.1996

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 1650964; GB 1505388

(71) Solicitant: NORSK HYDRO A.S., OSLO, NO

(73) Titular: YARA INTERNATIONAL ASA, OSLO, NO

(72) Inventatori: HJORNEVIK LEIF, SKIEN, NO

(74) Mandatar: ROMINVENT S.A., BUCUREŞTI

(54) PROCEDEU DE OBŢINERE A PRODUŞILOR CONŢINÂND SĂRURI ALE ACIDULUI FORMIC

(57) **Rezumat:** Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a produşilor conţinând săruri ale acidului formic, prin amestecarea formiatului de K, Na, Cs sau NH_4, hidroxidului de K, Na sau Cs, carbonatului sau bicarbonatului de K, Na sau Cs sau NH_3 cu acidul formic conţinând până la 50% apă, într-un reactor, la temperatura de 40...100°C, în care reacţia este efectuată până când aproximativ 50...55% din acid este consumat, amestecul este răcit şi şlamul format este filtrat, filtratul este colectat sau recirculat şi turta de filtrare conţinând disăruri, este transportată la un uscător/ amestecător, în care disărurile sunt uscate, după care se adaugă, în mod opţional, alte disăruri, săruri de calciu/ magneziu şi/sau un deshidratant.

Revendicări: 10
Figuri: 2

RO 119544 B1

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a produşilor conţinând săruri ale acidului formic, utilizaţi ca aditivi conservanţi în hrana animalelor, prin tratarea unor compuşi cu potasiu, sodiu, amoniu şi cesiu, şi acid formic, conţinând până la 50% apă, într-un reactor, la temperatură în intervalul 40...100°C.

Este cunoscută, pentru utilizare în diverse scopuri, necesitatea obţinerii produşilor care conţin săruri ale acizilor monocarboxilici în concentraţie mare. De exemplu, la aditivii pentru hrana animalelor, pe bază pe formiaţi, este de dorit ca formiatul să fie prezent în concentraţie mare, ca produsul să nu elibereze acizi care acţionează coroziv şi pot cauza condiţii nefavorabile de lucru în timpul fabricării şi manipulării produşilor. Pentru a obţine astfel de compuşi concentraţi, cel puţin o parte din monosărurile acizilor menţionaţi pot fi substituite cu disăruri, ca diformiaţii. Monosărurile de potasiu, sodiu, amoniu şi cesiu, formează disăruri cu acizii monocarboxilici, ca, de exemplu, acidul formic şi acidul acetic. Tăria legăturilor de sare descreşte de la cesiu/potasiu la amoniu. Diformiaţii de potasiu sunt săruri cristaline stabile, care se descompun la temperaturi peste 120°C. Diformiaţii de amoniu sunt mai puţin stabili decât diformiatul de potasiu, şi temperatura de descompunere a diformiatului de amoniu variază în intervalul 25...30°C. Diformiaţii de sodiu se descompun la o temperatură situată în intervalul 100...120°C. În *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8, Ed. System Nr. 21 şi 22, Verlag Chemie G.M.B.H. Berlin 1928, pag. 818-857 şi, respectiv, pag. 919-949, este descrisă formarea disărurilor acizilor monocarboxilici C_{1-4}, ca diformiat de potasiu şi diformiat de sodiu, prin dizolvarea diformiaţilor puri în acid formic concentrat şi anhidru. Conform experimentelor de laborator descrise, se formează cristale aciculare de diformiaţi. Metoda pentru formarea de disăruri, descrisă în Gmelin, este doar teoretică. Nu este cunoscută producerea comercială de astfel de disăruri.

Se cunoaşte din brevetul **GB 1503388** procedeul de obţinere a unor soluţii apoase de săruri complexe, din ioni de amoniu şi/sau ioni de metale, selectate din Grupa I sau II a tabelului periodic, şi cel puţin un acid carboxilic. Raportul în echivalenţi acid la ion de amoniu şi/sau ioni metalici variază între 2 : 1 şi 4 : 1. Concentraţia apei în soluţia apoasă este între 15...75% greutate din compoziţia totală. Soluţia menţionată, de săruri complexe sau disăruri ale acizilor carboxilici, este cunoscută a fi o compoziţie conservantă, utilă în hrana animalelor.

Aceste documente din stadiul tehnicii prezintă dezavantajele că nu furnizează alte condiţii de operare pentru prepararea soluţiei de săruri complexe sau pentru prepararea de săruri uscate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia este eliberarea unui procedeu eficient de obţinere a soluţiilor de săruri complexe ale acidului formic, având caracteristici fizico-chimice adecvate pentru utilizare

Procedeul pentru obţinerea produşilor conţinând săruri ale acidului formic, constând din amestecarea formiatului de K, Na, Cs sau NH_4, hidroxidului de K, Na sau Cs, carbonatului sau bicarbonatului de K, Na sau Cs sau NH_3 cu acidul formic, conţinând până la 50% apă, într-un reactor, la temperatură în intervalul 40...100°C, conform invenţiei, elimină dezavantajele menţionate prin aceea că reacţia este efectuată până când aproximativ 50...55% din acid este consumat, amestecul este răcit şi şlamul format este filtrat, filtratul este colectat sau recirculat, şi turta de filtrare, conţinând disăruri, este transportată la un uscător/amestecător în care disărurile sunt uscate, după care se adaugă, în mod opţional, alte disăruri, săruri de calciu/magneziu şi/sau un deshidratant.

Într-o variantă preferată, procedeul conform invenţiei constă în aceea că reacţionează o soluţie apoasă de acid formic, 80...95%, cu o soluţie de formiat de potasiu sau sodiu, 70...80%, la temperatura de 50...60°C, într-un prim reactor, şi apoi amestecul se răceşte până la temperatura de 20...25°C, la care diformiatul format precipită, se separă şlamul

conţinând diformiatul şi filtratul se transferă într-un al doilea reactor, în care reacţionează cu o soluţie 50% de NaOH sau KOH, care, în mod opţional, poate fi amestecată cu carbonatul alcalin corespunzător, soluţia de formiat astfel formată este ajustată până la *p*H 9...10 şi apoi evaporată până la o soluţie 70...80%, care se transferă la primul reactor, iar solidele diformiat separate se supun uscării cu aer, într-un uscător, până la un conţinut de apă mai mic de 0,2%.

Prin aplicarea invenţiei, se obţin următoarele avantaje:

- procedeul este foarte flexibil şi economic;
- se obţine o întreagă gamă de produşi foarte concentraţi în ceea ce priveşte conţinutul total de săruri ale acidului formic, şi disăruri specifice ale acidului formic;
- produşii principali se obţin în forme adecvate pentru comercializare;
- produşii sunt uscaţi şi granulaţi şi posedă proprietăţi de stocare excelente, conţin cantităţi foarte mici de apă şi sunt stabili la temperatură;
- filtratul, rezultat ca produs secundar, se poate folosi ca atare sau se poate recircula în procedeu, pentru fabricarea produsului principal.

Obiectul principal al prezentei invenţii este elaborarea unui procedeu pentru obţinerea de produşi conţinând disăruri ale acizilor formici, în care rezultă cantităţi mari de compuşi care prezintă proprietăţi fizico-chimice adecvate pentru comericalizare.

Un alt obiectiv al invenţiei este obţinerea de produşi care conţin acid formic, stabili la temperatură, şi anume produşi pentru care pierderea de acid a fost menţinută la minimum.

Un alt obiectiv al prezentei invenţii este de a se obţine produşi sub formă cristalină sau granulată, care să posede proprietăţi de depozitare bune. Un alt obiectiv al invenţiei a fost de a rezulta un produs care conţine cantităţi foarte mici de apă, şi care să fie mai puţin higroscopic, comparativ cu carboxilatul ca atare. În mod special, s-a găsit că diformiaţii de sodiu şi potasiu au astfel de proprietăţi.

Un alt obiectiv este producerea de soluţii concentrate sau suspensii conţinând disăruri ale acidului formic. Au fost fabricaţi diformiaţi cristalini, utilizând hidroxid, carbonat, bicarbonat sau formiat de potasiu, hidroxid, carbonat, bicarbonat sau formiat de sodiu, hidroxid, carbonat, bicarbonat sau formiat de cesiu, sau formiat de amoniu sau amoniac, amestecat cu acid formic conţinând până la 30% apă. Diformiaţii cristalini fabricaţi au fost separaţi cu uşurinţă din suspensie, prin centrifugare, rezultând o turtă de filtrare, din care s-a colectat filtratul conţinând săruri de acid. Turta de filtrare a fost transportată de o bandă/cupe de transport la un uscător/amestecător. Produsul diformiat ud a fost uscat până la un conţinut în apă mai mic de 0,2%. Se pot adăuga, opţional, formiat de calciu sau alţi formiaţi în uscător/amestecător. Pentru deshidratarea suplimentară a diformiaţilor, poate fi adăugat un deshidratant în uscător/amestecător. Deshidratanţi adecvaţi vor fi diferite tipuri de silice, amidon etc. Un deshidratant cu silice preferat este comercializat sub marca Sipernat 50/22 S. Diformiaţii cristalini obţinuţi au fost granulaţi, uscaţi, stabili, cum ar fi, de exemplu, la temperatura normală de depozitare (0...80°C) s-au descompus la acid şi formiat numai în mică măsură. Astfel, inventatorul a descoperit că, lucrând conform conceptului de mai sus, disărurile acidului formic au putut fi preparate în următorul mod: formiatul de K, Na, Cs sau NH_4, carbonat sau bicarbonat de K, Na sau Cs, este amestecat cu acid formic, conţinând până la 50% apă, într-un reactor, la temperatura de 40...100°C, şi reacţionează până la consumarea a 50...55% din acid. Amestecul este apoi răcit şi şlamul format este filtrat, filtratul este colectat sau recirculat, iar turta de filtrare, conţinând disăruri, este transportată la un uscător/amestecător în care disărurile sunt uscate. În mod alternativ, pot fi adăugate şi alte disăruri, săruri de calciu/magneziu şi/sau un deshidratant în uscător/amestecător. Filtrarea este, de preferinţă, efectuată cu ajutorul unei centrifuge. Raportul molar preferat de formiat de K, Na sau NH_4 şi acid formic este 1...1,5 : 1...1,5. Temperatura în reactor ar trebui, de preferinţă, să

fie între 50...70°C, şi concentraţia acidului ar trebui să varieze între 50 şi 100%. Carbonaţii/hidroxizii de K/Na pot fi utilizaţi în formă solidă şi au un conţinut de apă de 1...15%. Un procedeu preferat pentru fabricarea de diformiaţi de Na sau K poate fi realizat utilizând numai acid formic şi NaOH sau KOH ca materii prime. În mod opţional, carbonaţii de Na sau K pot fi utilizaţi împreună cu hidroxizii respectivi. Acest procedeu constă din reacţia unei soluţii apoase de acid formic 80...95%, cu o soluţie de formiat de potasiu sau sodiu 70...80%, la temperatura de 50...60°C, într-un prim reactor, şi apoi răcirea amestecului format la 20...25°C, când diformiatul format precipită. Şlamul conţinând diformiatul este separat şi filtratul este transferat într-un al doilea reactor, în care reacţionează cu o soluţie de NaOH sau KOH 50%, care, în mod opţional, poate fi amestecată cu carbonatul alcalin corespunzător. Soluţia de formiat astfel formată este corectată până la *p*H 9...10 şi apoi este evaporată până la o soluţie de concentraţie 70...80%, fiind transferată în primul reactor menţionat. Diformiatul, separat ca solid, este uscat cu aer până la un conţinut în apă mai mic de 0,2%, într-un uscător.

Într-o variantă a procedeului invenţiei, NH_3 lichid şi/sau gazos sau formiat de amoniu se amestecă cu acid formic.

Într-o altă variantă, masele cristaline de disăruri de Na şi K sunt supuse uscării la temperatura de 40...80°C, de preferinţă între 50...70°C.

Noile produs,e preparate conform procedeului de mai sus, sunt alcătuite din disăruri ale acidului formic, conţinând 20...60% diformiat de potasiu, 20...50% *di-/tetra*-formiat de sodiu, până la 25% mono-sare de calciu, până la 4% deshidratant şi până la 5% apă.

Un alt produs similar, conform invenţiei, conţine următoarele componente: 60...99% diformiat de potasiu, până la 28% mono-sare de calciu, până la 4% deshidratant, până la 5% apă.

Un alt produs îl reprezintă o soluţie concentrată de disăruri ale acidului formic conţinând 55-70% diformiaţi.

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a procedeului conform invenţiei, în legătură cu figurile ce reprezintă:.

- fig.1, fluxul procedeului de obţinere a produşilor care conţin disăruri ale acidului formic;

- fig.2, fluxul procedeului de obţinere a diformiaţilor de potasiu sau sodiu.

Astfel, conform fig.1, hidroxidul, carbonatul, bicarbonatul sau formiatul de potasiu, hidroxidul, carbonatul, bicarbonatul sau formiatul de sodiu, hidroxidul, carbonatul, bicarbonatul sau formiatul de cesiu, sau formiatul de amoniu sau amoniacul **1** şi **2**, sunt amestecate cu acid formic **3**, în care s-a adăugat o cantitate mică de apă **4**, într-un rezervor de reacţie cu agitare, răcit cu apă, **5** şi **6**, la temperatura de 40...100°C, de preferinţă 50...70°C. Amestecul de reacţie este răcit la 20...40°C. Disărurile sunt precipitate şi şlamurile **7** şi **8** sunt conduse în centrifugele **9** şi sunt centrifugate. Turtele de filtrare **11** şi **13**, conţinând cristale de diformiat, sunt transportate pe o bandă/cupe transportoare **14**, la un uscător/amestecător **15**. În uscătorul/amestecătorul **15** pot fi adăugaţi în plus formiaţi, de exemplu formiat de calciu **16** şi/sau un deshidratant **17**. Formiatul de calciu **16** şi deshidratantul **17** sunt, în primul rând, dirijate către silozurile **18** şi **19**. Produsul **20** este colectat din uscătorul/ amestecătorul **15**. Filtratele **10** şi **12** sunt colectate din centrifuga **9**. Filtratele menţionate pot fi utilizate ca atare, sub formă de soluţii concentrate, conţinând 55...70% disăruri, sau pot fi prelucrate în continuare. Şlamurile **7** şi **8** pot fi diluate prin evacuarea filtratului **10** şi **12** din centrifuga **9** în rezervorul de reacţie **5** şi **6**, dacă se doreşte.

Fig.2 prezintă fluxul pentru obţinerea disărurilor de Na sau K prin efectuarea reacţiilor în două reactoare **25**, **27**. În reactorul **25** acidul formic 80...95%, **3**, reacţionează la 50...60°C

cu o soluţie 70...80%, **24**, de formiat de Na/K, care se prepară în reactorul **27**. Soluţia rezultată este răcită până la 20...25°C, când se formează, şi precipită o masă cristalină brută de diformiat. Această suspensie are un conţinut în solid de 40...45%, dependent de temperatura finală în timpul etapei de răcire. Cristalele de diformiat sunt îndepărtate într-un dispozitiv de separare **9**, de preferinţă o centrifugă, care a fost proiectată să permită cristalelor de dimensiuni sub 70 µ să treacă. Masa cristalină va avea astfel un D_{50} de aproximativ 600 µ. Astfel se obţine un produs fără praf. Filtratul, conţinând diformiat în apă şi mici cantităţi de cristale, este pompat în reactorul **27**, în care partea acidă este neutralizată cu o soluţie de NaOH sau KOH 50%, **28**. O combinaţie a carbonaţilor respectivi şi o soluţie de hidroxid 50% pot fi, de asemenea, utilizate. Cristalele din soluţie vor fi dizolvate în timpul acestei neutralizări. După neutralizarea până la *p*H 9...10, soluţia **33** este concentrată în evaporatorul **26**, care poate fi alimentat cu abur **22**. Soluţia astfel concentrată la 70...80% este transferată în reactorul **25**. Masa cristalină de diformiaţi **32**, din dispozitivul de separare **9**, conţine aproximativ 1...1,5% apă şi este transferată într-un uscător **15**, care este, de preferinţă, un uscător cu palete. În uscătorul **15**, diformiatul este uscat până la un conţinut de apă mai mic de 0,2%, timp de 12...18 min, cu aer **31**, care este evacuat pe la dispozitivul **23**. Produsul astfel uscat **20** poate fi amestecat cu un deshidratant.

Exemplul 1. Exemplul prezintă obţinerea diformiatului de potasiu.

O soluţie de KOH 91% şi acid formic 85% sunt amestecate într-un rezervor de reacţie cu agitare, răcit cu apă/cristalizor până la temperatura de 60...70°C, cu o conversie la acid formic de aproximativ 50...55%. Reactorul este răcit până la 20...40°C. Diformiatul de potasiu este precipitat cantitativ şi se formează un şlam cu aproximativ 50...55% substanţă uscată. Şlamul este centrifugat continuu, până la un conţinut de apă de aproximativ 1,5...3% în greutate. Turta de filtrare este transportată pe o bandă/cupe transportoare la un uscător/amestecător, şi este obţinută o substanţă uscată, cu aproximativ 0,1% greutate apă. Conţinutul în acid formic este de aproximativ 35%. Alţi diformiaţi, formiaţi uscaţi şi/sau un deshidratant, pot fi, de asemenea, adăugaţi în uscător/amestecător. Filtratul colectat din centrifugă poate fi utilizat pentru a dilua şlamul înainte de centrifugare, dacă este necesar. Filtratul colectat mai poate fi prelucrat în continuare, de exemplu prin adăugarea în filtrat de hidroxid de potasiu, acidul formic din filtrat va fi transformat în soluţie de formiat de potasiu. În mod alternativ, diformiatul de potasiu poate fi obţinut în acelaşi mod, din acid formic 85...95% şi formiat de potasiu 75%.

Exemplul 2. Acest exemplu prezintă obţinerea *di/tetra*-formiatului de sodiu.

Acid formic 80...90% este amestecat cu NaOH 97% substanţă uscată, într-un rezervor de reacţie cu agitare, răcit cu apă/cristalizor până la temperatura de 60...70°C, la o conversie a acidului formic de aproximativ 50...55%. Reactorul este răcit până la 20...40°C, la care un amestec de diformiat de sodiu şi tetraformiat de trisodiu sunt precipitate cantitativ şi se formează o suspensie de aproximativ 50%. Suspensia este cetrifugată până la un conţinut în apă de aproximativ 2...5%. Turta de filtrare este transportată cu un transportor bandă/cupe, la un uscător/amestecător. Conţinutul este uscat în uscător/amestecător. Conţinutul în acid formic va fi de aproximativ 30%. Alţi diformiaţi, formiaţi uscaţi şi deshidratant, pot fi, de asemenea, adăugaţi apoi în uscător/amestecător. Filtratul colectat din centrifugă poate fi utilizat pentru a dilua suspensia înainte de centrifugare, dacă este necesar. Filtratul poate fi prelucrat suplimentar, în acelaşi mod ca în exemplul 1. În mod alternativ, diformiatul de sodiu/tetraformiatul de trisodiu poate fi fabricat prin dizolvarea formiatului de sodiu în acid formic 85...95%, într-un raport molar de aproximativ 1 : 1. Şlamul trebuie să fie diluat cu filtratul recirculat de la etapa de centrifugare. În acest caz, turta de filtrare este spălată continuu cu o cantitate mică de NaOH diluat, pentru a neutraliza excesul de acid din turta de filtrare.

Exemplul 3. Acest exemplu prezintă obținerea de produși uscați, granulați, cu un conținut ridicat în diformiat de potasiu și diformiat/tetraformiat de sodiu. Aceste tipuri de produși sunt denumiți aici produși de tip 1. Diformiatul de potasiu și diformiatul/tetraformiatul de sodiu sunt fabricați după cum este prezentat în exemplele 1 și 2. În uscător/amestecător sunt adăugați formiat de calciu, un deshidratant, un produs de silice, comercializat sub marca Sipernat 50/22 S, și apă. Compoziția amestecului în uscător/amestecător este: 49,3% diformiat de potasiu,24,6% diformiat/tetraformiat de sodiu, 24,6% formiat de calciu, 1,0% deshidratant, 0,5% H_2O, procentele fiind exprimate în greutate.

S-a obținut un produs cu următoarea compoziție totată în greutate: 22,4% acid formic, 31,9% formiat de potasiu, 24,5% formiat de calciu, 19,7% formiat de sodiu, 0,5% deshidratant, 1,0% H_2O.

Produsul conține aproximativ 20% acid formic și aproximativ 64,8% formiat.

Compușii similari de tip 1 pot fi produși conform descrierii în exemplul 3. Vor fi foarte concentrați în ceea ce privește conținutul total de formiat (propionat etc.), datorită conținutului de disare a acidului monocarboxilic. Adăugarea de formiat/acetat/propionat de calciu va depinde de utilizarea propriu-zisă a produsului de tip 1. Compoziția generală a produșilor de tip 1, când acidul aplicat este acidul formic, va fi: 20...60% diformiat de potasiu, 20...50% *di/tetra*-formiat de sodiu, până la 25% formiat de calciu, până la 4% deshidratant, până la 5% apă. Utilizarea primară poate fi ca aditivi pentru hrana animalelor.

Exemplul 4. Acest exemplu prezintă obținerea de produși uscați, granulați, cu un conținut ridicat în diformiat de potasiu. Aceste tipuri de produși sunt denumiți aici produși de tip 2. Diformiatul de potasiu a fost obținut conform exemplului 1. În uscător/amestecător s-au adăugat formiat de calciu, un deshidratant și apă. Compoziția amestecului în uscător/ amestecător a fost: 88,0% diformiat de potasiu, 11,0% formiat de calciu, 0,5% deshidratant, 0,5% H_2O, procentele fiind exprimate în greutate.

S-a obținut un produs cu următoarea compoziție totală în procente de greutate: 31,1% acid formic, 56,9% formiat de potasiu, 11,0% formiat de calciu, 0,5% deshidratant, 0,5% H_2O.

Produsul conține aproximativ 30% acid formic și aproximativ 65,6% formiat.

Produșii de tip 2 formați, conform descrierii de mai sus, vor avea următoarea compoziție generală când acidul aplicat este acidul formic: 60...99% diformiat de potasiu, până la 28% formiat de calciu, până la 5% apă, și până la 4% deshidratant. Utilizarea primară va fi ca aditivi pentru hrana animalelor.

Exemplul 5. Acest exemplu prezintă obținerea diformiatului de potasiu printr-un procedeu conform celui prezentat în fig.2.

Acid formic 85% a reacționat cu formiat de potasiu 75% în primul reactor **25**, la temperatura de aproximativ 55°C și, ulterior, amestecul s-a răcit până la 20...25°C, când se formează, prin precipitare, o masă cristalină brută de diformiat de potasiu. Diformiatul a fost separat prin centrifugare și conținea 1...1,5% apă, procent ce a mai fost redus până la maximum 0,2% apă într-un uscător. Filtratul, conținând diformiat de potasiu și cantități mici de cristale, a fost pompat în al doilea reactor **27**, în care a reacționat cu o soluție de hidroxid de potasiu 50%, în care partea acidă a diformiatului a fost neutralizată. *p*H-ul soluției a fost ajustat la 9...10, și apoi soluția a fost evaporată la o soluție de formiat de potasiu 75%, care a fost transferată în reactorul **25**. Deshidratantul "Sipernat", un dioxid de siliciu, a fost adăugat în cantități de 1...1,3% diformiatului de potasiu uscat. Este furnizat suficient potasiu în timpul neutralizării în cel de-al doilea reactor, pentru a echilibra bilanțul de masă în ceea ce privește potasiul. În consecință, nu este necesară furnizarea de formiat de potasiu extern în acest procedeu, care necesită numai acid formic și hidroxid, care, în mod opțional, pot fi amestecate cu carbonatul alcalin corespunzător. Produsul finit a fost granulat fără pierderi de praf și corespunzător pentru a fi ambalat în saci sau livrat în vrac.

Prin prezenta invenţie, s-a ajuns la un procedeu foarte flexibil şi economic, pentru fabricarea unei întregi game de produşi foarte concentraţi în ceea ce priveşte conţinutul total de săruri ale acidului formic, şi disăruri specifice ale acidului formic. Produşii principali sunt uscaţi şi granulaţi şi posedă proprietăţi de stocare adecvate, conţin cantităţi foarte mici de apă şi sunt stabili la temperatură, adică pierderea de acid este foarte mică. De asemenea, filtratul produs secundar, conform procedeului prezentat în fig.1, poate fi aplicat ca atare sau recirculat în procedeu, pentru obţinerea produsului principal.

Revendicări

1. Procedeu pentru obţinerea produşilor conţinând disăruri ale acidului formic, constând din amestecarea formiatului de K, Na, Cs sau NH_4, hidroxidului de K, Na sau Cs, carbonatului sau bicarbonatului de K, Na sau Cs sau NH_3, cu acidul formic conţinând până la 50% apă, într-un reactor, la temperatura de 40...100°C, **caracterizat prin aceea că** reacţia este efectuată până când aproximativ 50...55% din acid este consumat, amestecul este răcit şi şlamul format este filtrat, filtratul este colectat sau recirculat şi turta de filtrare, conţinând disăruri, este transportată la un uscător/amestecător, în care disărurile sunt uscate, după care se adaugă, în mod opţional, alte disăruri, săruri de calciu/magneziu şi/sau un deshidratant.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** reacţionează o soluţie apoasă de acid formic, 80...95%, cu o soluţie de formiat de potasiu sau sodiu, 70...80%, la temperatura de 50...60°C, într-un prim reactor, amestecul se răceşte până la temperatura de 20...25°C, la care diformiatul precipită, se separă şlamul conţinând diformiatul şi filtratul se transferă într-un al doilea reactor, în care reacţionează cu o soluţie 50% de NaOH sau KOH, care, în mod opţional, poate fi amestecată cu carbonatul alcalin corespunzător, soluţia de formiat astfel obţinută este ajustată până la *p*H 9...10 şi apoi evaporată până la o soluţie 70...80%, care se transferă la primul reactor menţionat, solidele diformiat separate uscându-se cu aer într-un uscător, până la un conţinut de apă mai mic de 0,2%.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul molar carboxilat de K, Cs, Na sau NH_4 şi acid formic este 1...1,5 : 1...1,5 şi filtrarea este efectuată cu ajutorul unei centrifuge.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** temperatura în reactor este între 50...70°C şi concentraţia acidului este între 50...100%.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivii carbonaţi/hidroxizi de K/Na sunt solizi şi conţinutul în apă este între 1...15%.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** NH_3 lichid şi/sau gazos sau formiat de amoniu sunt amestecate cu acid formic.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** masele cristaline de disăruri de Na şi K sunt uscate la temperaturi între 40...80°C, de preferinţă între 50...70°C.

8. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produşii au compoziţia generală: 20...60% disare de potasiu, 20...50% *di/tetra*-sare de sodiu, până la 25% monosare de calciu, până la 4% deshidratant şi până la 5% apă.

9. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produşii au compoziţia generală: 60...99% disare de potasiu, până la 28% monosare de calciu, până la 4% deshidratant şi până la 5% apă.

10. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluţia concentrată de disăruri ale acidului formic are un conţinut de 55...70% disăruri de sodiu sau potasiu.

Preşedintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**
Examinator: **ing. Prejbeanu Ana**

(51) Int.Cl.[7] C 07 C 53/06

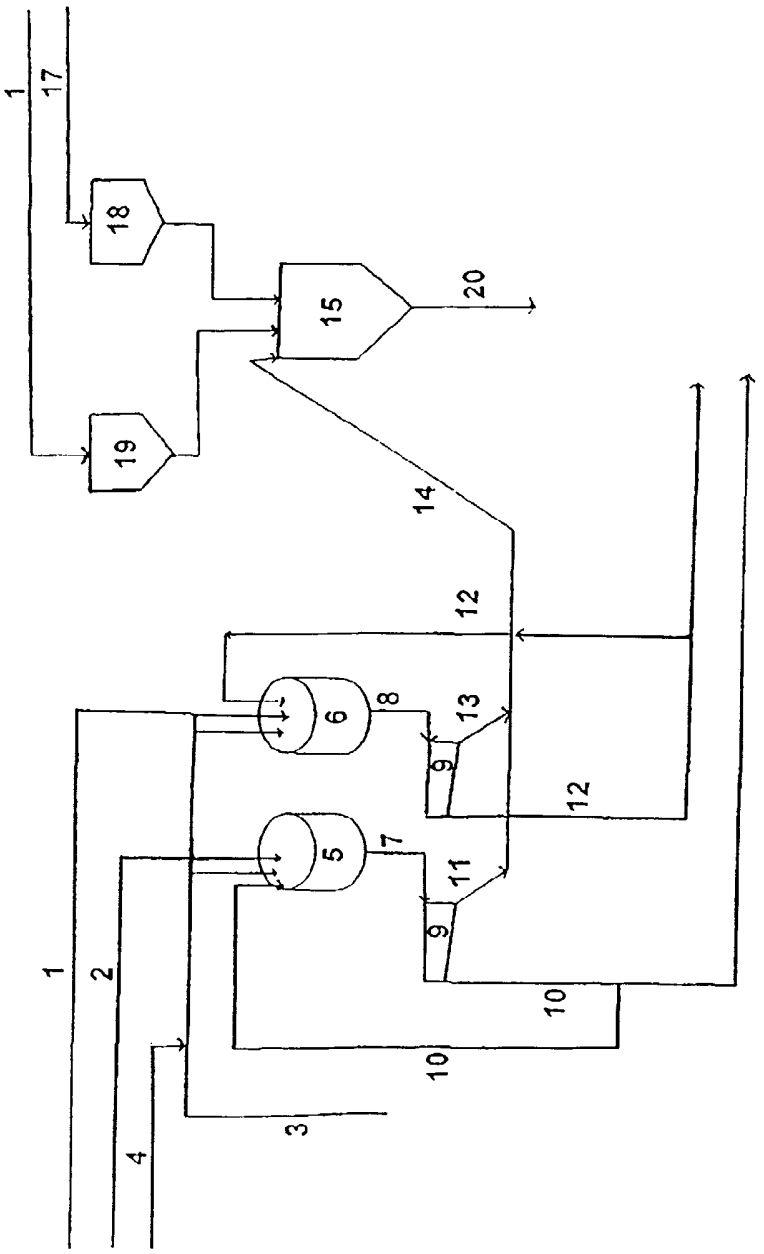


Fig. 1

(51) Int.Cl.[7] C 07 C 53/06

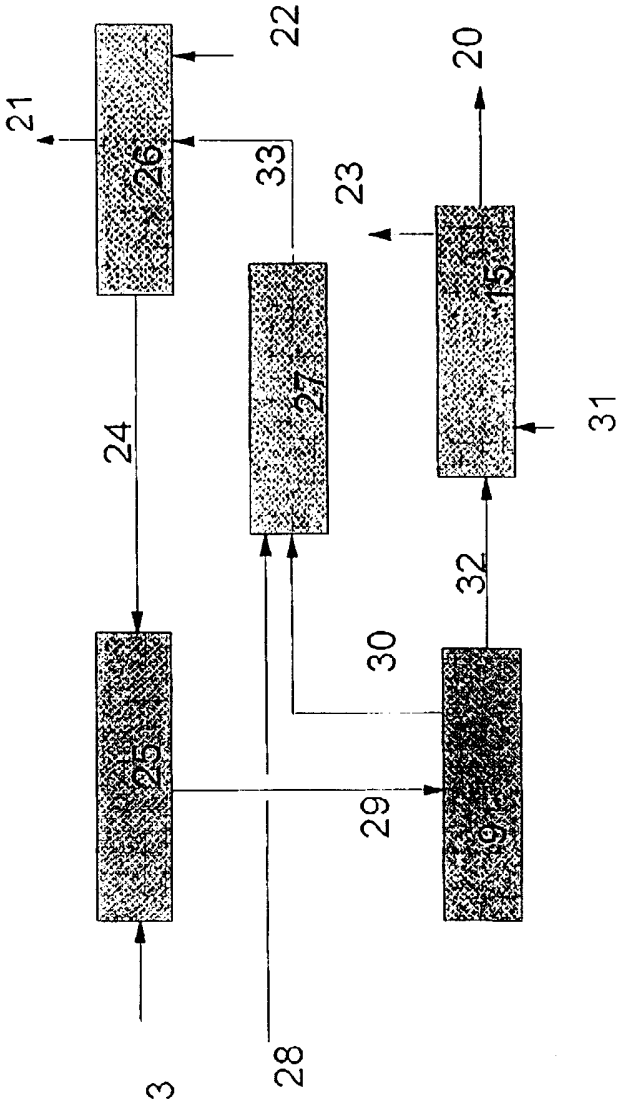


Fig. 2

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci