

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 137

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 51/02
C 07 C 53/02

(21) PV 7844-87.S

(22) Prihlášené 02 11 87

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 09 90

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSC., PRIEVIDZA, CHOCHOLÁČEK ĽUDOVÍT ing.,
MICHALOVCE, PAĽO ONDREJ ing., HUMENNÉ, VANKO IGOR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého

(57) Spôsob výroby kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a kyseliny dusičnej za prítomnosti tlmivej látky napr. močoviny, pričom mravčan vápenatý sa suspenduje v roztoku dusičnanu vápenatého a kyseliny mravčej a kyselina dusičná sa pridáva do zmesi obsahujúcej močovinu pri teplotách do 80 °C. Najneskoršie pred destilačným oddeleným kyseliny mravčej sa prídavkom mravčanu vápenatého odstráni voľná kyselina dusičná a kyselina mravčia sa oddelí destiláciou za vakuu pri teplote do 105 °C.

Vynález sa týka spôsobu výroby kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a kyseliny dusičnej.

Výroba kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a kyseliny dusičnej má prednosť v tom, že pri výrobe nezvnikajú látky o ktoré je malý až nedostatočný záujem. Pri tejto výrobe vzniká okrem kyseliny mravčej dusičnan vápenatý, ktorý je žiadaným produktom vzhľadom k vysokému obsahu rozpustného vápnika, a využiteľného obsahu dusíka. Tento sa môže aplikovať jednak ako samotný najlepšie vodný roztok, alebo v zmesi s inými hnojivami alebo stopovými látkami. V prípade použitia kyseliny sírovej alebo chlorovodíkovej odbyt síranu alebo chloridu vápenatého sú problematické.

Konkrétne postupy výroby kyseliny mravčej a dusičnanu vápenatého sú známe z US patent. spisu č. 2 814 644. V tomto prípade sa reakcia vedie tak, aby sa proces viedol s 13 až 15 %-ným prebytkom mravčanu vápenatého. Z produktu sa kyselina mravčia získava extrakciou diizopropyléterom. Extrakciou kyseliny mravčej mravčanom butylatým chráni švajčiarsky patent č. 162 631.

CS AO č. 209 994 chráni postup výroby kyseliny mravčej z mravčanov vzniklých reakciou formaldehydu s vyššími aldehydmi a anorganickými kyselinami. Odparením sa získajú anorganické soli o koncentrácii 40 až 98 % a kyselina mravčia o koncentrácii 1 až 48 % s výhodou 1 až 10 % hmot.

Postup NSR pat spis č. 831 240 uvádza výrobu kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a 98 % kyseliny dusičnej. Pri tom kyselina mravčia 72 %-ná sa získa až v 92 %-nom výťažku a obsahuje 0,86 % hmot. kyseliny dusičnej. Ako prostredie na vytesňovanie používa 3 diely 70 %-nej kyseliny mravčej na 1 diel mravčanu vápenatého. Vytesňovanie kyseliny mravčej sa robí za prítomnosti močoviny.

Z uvedených postupov sa zdá najvýhodnejší postup NSR nakoľko tento nezanáša do prostredia extrakčné činidlo a navyše vyrába kyselinu mravčiu o vysokých koncentráciách. Nevýhodou je, že používa ako prostredie veľké množstvo čistej kyseliny mravčej a že vyrobená kyselina mravčia obsahuje kyselinu dusičnú, ktorej prítomnosť znižuje kvalitu výrobku.

Iné výroby zasa buď zanášajú do prostredia ďalšiu látku (extrahovadlo) alebo kyselina mravčia sa získa o nízkych koncentráciách (1 až 10 %).

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podľa nášho vynálezu, pri ktorom sa spôsob výroby kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a kyseliny dusičnej uskutočňuje tak, že mravčan vápenatý sa najskôr pridáva do roztoku dusičnanu vápenatého, kyseliny mravčej, vody a močoviny a následne, pri teplotách do 80 °C výhodne 20 až 45 °C sa pridá kyselina dusičná v množstve maximálne 2 móly kyseliny na 1 mol mravčanu vápenatého a oddelenie kyseliny mravčej sa robí destiláciou za vákua pri teplotách do 105 °C výhodne do 90 °C.

Výhodou uvedeného postupu je, že výroba kyseliny mravčej je energeticky menej náročná ako pri doterajších postupoch výroby, pričom vyrobená kyselina mravčia neobsahuje voľnú kyselinu dusičnú. Pri tom sa dá dosiahnuť koncentrácia vyrobenej kyseliny mravčej na úrovni koncentracii použitej kyseliny dusičnej. Pri zarábaní suspenzií mravčanu vápenatého môže sa na prvú várku použiť aj voda s tým, že sa k nej najprv pridá močovina, potom mravčan vápenatý a následne kyselina dusičná. Postup, pri ktorom sme používali rovnaké hmotnostné diely kvapalnej fázy (vody resp. zmesi kyseliny mravčej, vody a dusičnanu vápenatého) sa dal dobre zvládnuť a zmes sa dobre prepracovala. Dávkovanie kyseliny dusičnej má sa robiť takou rýchlosťou, aby sa dalo odvieť vznikajúce teplo chladiacou kvapalinou. Pritom teplota reakčnej zmesi by nemala stúpnuť nad 45 °C, aby nedochádzalo k stratám uvoľňovanej kyseliny mravčej. Množstvo kyseliny dusičnej použitej na rozklad mravčanu vápenatého má byť blízke 2 molárnemu (2 móly kyseliny na 1 mol mravčanu vápenatého). Nakoľko v mravčane vápenatom môže byť aj určitý podiel uhličitanu vápenatého resp. iných nečistôt, kremičitanov a pod.

pre dosiahnutie dobrých výťažkov kyseliny mravčej je dôležité, aby temer celé je množstvo bolo z mravčanu uvoľnené. Z uvedených dôvodov je vhodné stanoviť po zdávkovaní kyseliny dusičnej obsah nezreagovaného mravčanu vápenatého resp. voľnej kyseliny dusičnej. Optimálnym sa potom javí obsah voľnej kyseliny dusičnej nižší ako 1 mg/ml. V tomto prípade potom vo vydestilovanej kyseline mravčej je menej ako 0,1 mg/ml kyseliny dusičnej. To je dôležité pre jej dostatočnú stabilitu i rôzne možnosti použitia. Z reakčného roztoku sa potom časť vedie na oddestilovanie kyseliny mravčej a druhá časť sa nechá ako roztok na doplnenie močoviny a suspendovanie mravčanu vápenatého. Týmto spôsobom sa docielí po 5 až 6 várkach konštantná koncentrácia destilovanej kyseliny mravčej odpovedajúca koncentrácii použitej kyseliny dusičnej resp. výpočtu podľa materiállovej bilancie na základe množstiev jednotlivých zložiek v náseade.

Druhá časť kyseliny mravčej, vody a dusičnanu vápenatého s močovinou sa vedie na oddeľovanie kyseliny mravčej. Tu je dôležité pre dosiahnutie žiadanej výťažnosti, aby teplota roztoku bola nižšia ako 105 °C, kedy dochádza k čiastočnému rozkladu dusičnanu vápenatého a kyseliny mravčej. Preto, aby sa zo zmesi získalo maximálne množstvo kyseliny mravčej je nutné odparovanie viesť (výhodne pri nútenej cirkulácii zmesi) pri teplote do 90 až 95 °C pri najnižšom tlaku resp. najvyššom vákuu. Po dosiahnutí uvedenej teploty pri vákuu -90 kPa je pre dosiahnutie maximálneho výťažku sa ukázalo užitočným pridať k zmesi ešte vodu v množstve 10 % na násadu za účelom zníženia obsahu kyseliny mravčej v dusičnane vápenatom.

Po oddestilovaní kyseliny mravčej je vhodné dusičnan vápenatý zneutralizovať čpavkom alebo močovinou na pH 6,5 až 7,5 a zriediť vodou na 50 % hmot. Takýto roztok tuhne pri -15 °C, čo je vhodné z hľadiska manipulácie a dopravy. Dusičnan vápenatý je vhodné použiť napr. ako kvapalné hnojivo s vysokým obsahom vápnika (12 % hmot) buď priamo alebo ako prímes do iných hnojív. Konkrétny spôsob prevedenia je uvádzaný v príkladoch.

P r í k l a d 1

Do 15 m³ kotla opatreného miešadlom, duplikátorom a hladinomerom sa k 3 000 kg vodného roztoku dusičnanu vápenatého s obsahom 19,1 % hmot. kyseliny mravčej a 33,7 % hmot. dusičnanu vápenatého (hustota 1,346 7 g.cm⁻³ pri teplote 20 °C) sa pridal 300 kg vodného roztoku močoviny s obsahom 100 kg močoviny a za miešania 3 000 kg mravčanu vápenatého, pri 25 °C. Do tejto suspenzie sa v priebehu 30 minút pridalo 5 318 kg 55 % hmot. kyseliny dusičnej. V priebehu dávkovania kyseliny dusičnej sa do plášťa kotla privádzala 15 °C teplá voda. Teplota zmesi vystúpila na 42 °C.

Roztok sa vzorkoval a stanovila sa v ňom voľná kyselina dusičná 0,4 % hmot., do roztoku sa pridalo ešte 70 kg mravčanu vápenatého. Po pridaní mravčanu po 10 minútach sa odobrála vzorka, pričom sa už voľná kyselina dusičná nestanovila. Roztok obsahoval 41,8 % hmot. dusičnanu vápenatého a 23,7 % hmot. kyseliny mravčej.

3 000 kg roztoku sa nechalo v reaktore, zbytok sa prečerpá do odparovacieho zariadenia.

Pri vákuu -90 kPa a teplote 70 až 90 °C, za cirkulácií zmesi čerpadlom zo spodu na vrch odparky, sa oddestilovala kyselina mravčia. Po dosiahnutí teploty 90 °C sa vo vzorke zo zbytku stanovilo 6 % kyseliny mravčej. K zbytku sa pridalo 500 kg vody a pokračovalo sa v destilácii. Po dosiahnutí 90 °C klesla koncentrácia kyseliny mravčej v zbytku na 2 %. Zbytok sa zneutralizoval čpavkovou vodou na pH 7,5 a zriedil vodou na 50 % hmot. (podľa hustoty).

Destilát 4 070 kg obsahoval 43,1 % kyselinu mravčiu a neobsahoval voľnú kyselinu dusičnú. Výťažok na mravčan vápenatý resp. kyselinu dusičnú bol 96 %. Súčasne sa získalo 6 425 kg 50,1 %-ného roztoku dusičnanu vápenatého. V prípade, že sme na prípravu kyseliny mravčej namiesto roztoku dusičnanu vápenatého a kyseliny mravčej použili 2 800 kg vody vyrobilo sa po vytesnení kyseliny mravčej kyselinou dusičnou 11 488 kg roztoku s obsahom 33,7 % dusičnanu vápenatého a 18,9 % kyseliny mravčej.

Z tohto roztoku sme 3 000 kg nechali na vpredu uvádzanú násadu z ďalšieho množstva sme vydestilovali 34,3 % hmot. kyseliny mravčej, v 90 %-ného výťažku, nakoľko sme pri dosiahnutí teploty 90 °C zbytok zneutralizovali a zriedili bez prídavku vody a ďalšej destilácie. Pri ďalšej výrobe sa použila časť roztoku 3 000 kg s obsahom 23,7 % kyseliny mravčej a 41,8 % hmot. dusičnanu vápenatého. Pritom po zbehnutí vytesňovania roztok obsahoval 24,3 % kyseliny mravčej a 43,8 % dusičnanu vápenatého.

Z roztoku sa destiláciou získala 94 % kyseliny mravčej o koncentracii 44,1 %.

Po 6 cirkulácii sa získala kyselina mravčia o koncentracii 47 % hmot. V prípade, že sa na vytesňovanie použila 65 %-ná kyselina dusičná o 3 cirkulácii sa dosiahla koncentrácia kyseliny mravčej 53 %.

Po reakčnej časti prípravy zmesi je možné v prípade stanovenia voľnej kyseliny dusičnej (stanovovanie robené potenciometricky alkalimetrickou titráciou) túto odstrániť prídavkami vápna, močoviny, čpavku atď. s použitím 10 %-ného prebytku podľa stanoveného množstva, no mravenčan sa nám ukázal ako dostačujúci a najvhodnejší.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby kyseliny mravčej z mravčanu vápenatého a kyseliny dusičnej vyznačujúci sa tým, že mravčan vápenatý sa najskôr pridáva do roztoku dusičnanu vápenatého, kyseliny mravčej, vody a močoviny a následne, pri teplotách do 80 °C výhodne 20 až 45 °C sa pridáva kyselina dusičná v množstve maximálne 2 molárne diely kyseliny dusičnej na 1 molárny diel mravčanu vápenatého a oddelenie kyseliny mravčej sa robí destiláciou za vakuu pri teplotách do 105 °C výhodne do 90 °C.