

Studii privind ameliorarea calitativă a acidului formic și a formiatului de sodiu

ANA NEAC^a A¹, DAN MACAROVICI²*, VASILE CERGHIZAN²

¹ S.C. Carbid Fox S.A. Târnăveni, Str. Avram Iancu, Nr. 144, 545600, Mureș, România

² Institutul de Cercetări în Chimie "R. Ripan" Cluj-Napoca, Str. Fântânele, Nr. 30, 400294, Cluj, România

The technical grade formic acid containing iron ions under the maximum limits (0,015 % Fe) presents sometimes a pink colour affecting the quality. In order to eliminate this colour the formic acid solution was passed through several absorbents. Among those, the best proved to be the cationite C 100 H. The pink colour disappears at an iron content below 0,002% Fe. The crystalline powder of the technical grade sodium formate become agglomerate by the absorption of the atmospheric humidity. This phenomenon may be prevented by covering the crystals with a sodium stearate film (0,5 ± 0,1 % sodium stearate), achieved in certain conditions.

Keywords: Formic acid, sodium formate, purification

La întreprinderea S.C. Carbid Fox S.A. Târnăveni se produce acid formic tehnic și formiat de sodiu tehnic.

Deși produsele corespund normelor de calitate indicate de standarde, au apărut unele deficiențe calitative neprevăzute care le-au scăzut valoarea.

În cazul acidului formic deficiența constă în apariția destul de frecventă a unei colorații roz, de intensitate variabilă, a soluției. Analitic s-a stabilit că factorul impurificator este conținutul de ioni de fier aflați peste o anumită limită, net inferioară însă limitei maxim admise.

Standardul de calitate pentru sortimentul de acid formic tehnic prevede un conținut maxim admis de 0,015% Fe. Analizele au arătat că acea colorație roz apare atunci când conținutul de fier este mai mare de 0,002% Fe.

Nu au fost găsite studii referitoare la vreo metodă specifică de eliminare a fierului din acidul formic.

Pentru îndepărtarea acestei impurități, fără a modifica ceilalți parametri de calitate, s-au făcut o serie de încercări de purificare prin trecerea soluției de acid formic pe câteva tipuri de absorbanți și de schimbători de ioni.

În ceea ce privește formiatul de sodiu, acesta se obține prin metoda cunoscută [1-4] a reacției dintre monoxidul de carbon și o soluție de hidroxid de sodiu la presiune și temperatură ridicată.

Deficiența în acest caz a constat în faptul că loturile de substanță, inițial pulverulentă, uscată, păstrate o perioadă mai lungă de timp, indiferent de ambalaj, se aglomerează într-o masă relativ lipicioasă sau ca bulgări greu de manipulat.

Cauza presupusă a acestui fenomen ar fi aceea a absorbției de umiditate din atmosferă care ar provoca aglomerarea nedorită.

În literatură singurele date, având o certă vechime, sunt relativ contradictorii în ceea ce privește fenomenul de absorbție a umidității de către formiatul de sodiu.

Se afirmă pe de o parte că în aer uscat formiatul de sodiu este stabil [5], dar că uneori este relativ delicvescent [6] sau că în aer umed este higroscopic [7].

Contradicțiile dintre aceste observații se datorează în mod cert căilor diferite pe care au fost obținute sortimentele de formiat de sodiu avute în vedere în lucrările respective.

Practic, pentru eliminarea acestei aglomerări s-a încercat acoperirea particulelor pulverulente de formiat de sodiu cu o peliculă de stearat de sodiu.

Partea experimentală

Pentru rezolvarea celor două probleme, purificarea acidului formic și diminuarea aglomerării formiatului de sodiu au fost puse la punct două procese adecvate.

Pentru îndepărtarea fierului din soluția de acid formic au fost făcute încercări de trecere a acesteia pe trei tipuri de absorbanți și trei tipuri de cationiți.

Absorbenții experimentați au fost:

- A₁ - cărbune activ granulat tip IV (S.C. Romcarbon S.A. Buzău)

- A₂ - cărbune activ praf tip V (S.C. Romcarbon S.A. Buzău)

- A₃ - cărbune activ pulbere (Riedel de Haen-Germania)

Schimbătorii de ioni folosiți au fost:

- S₁ - cationit C 100 (S.C. Purolit S.A. București)

- S₂ - cationit C 100 E (S.C. Purolit S.A. București)

- S₃ - cationit C 100 H (S.C. Purolit S.A. București)

Materialul absorbant a fost pus pe un strat de vată de sticlă într-o coloană de sticlă (Ø = 5 cm) cu robinet inferior. În toate cazurile, materialul absorbant a fost luat în cantitate volumetrică, câte 100 mL.

S-a folosit acid formic cu concentrații variind între 81,5 și 82,8% cu o colorație a soluțiilor roz de intensitate medie și cu un conținut de fier, în toate cazurile, sub limita maximă admisă de standard (<0,015%).

Din soluțiile trecute peste absorbant sau peste cationit au fost prelevate periodic probe în care s-a dozat conținutul de fier care nu a fost reținut pe coloană și s-a apreciat calitativ culoarea soluției.

Pentru analize au fost folosite metodele recomandate de specificația tehnică nr. 4993/90 emisă de S.C. Carbid Fox S.A.

În cazul încercărilor de eliminare a fenomenului de aglomerare a formiatului de sodiu tehnic avut în vedere, în primul rând s-a urmărit să se stabilească dacă acesta absoarbe realmente apa din atmosferă și care ar fi cauza.

* Tel.: (+40) 0265-444774

Pe un e^oantion ales aleatoriu de formiat de sodiu s-a urmărit absorbția umidității în timp, s-a efectuat analiza termică și s-a determinat pH-ul soluției respective.

Pentru comparație, în paralel, s-a supus analizei termice și s-a determinat pH-ul soluției unei probe de formiat de sodiu cristalizat obținut prin metoda neutralizării acidului formic cu hidroxid de sodiu.

Încercările de înlăturare a aglomerării formiatului de sodiu s-au făcut cu ajutorul stearatului de sodiu prin amestecare în anumite proporții și condiții.

Rezultate și discuții

Purificarea acidului formic tehnic

Încercările de îndepărtare a fierului din acidul formic tehnic s-au făcut urmărindu-se variația concentrației ionilor de fier după trecerea pe absorbânți selectați și dispariția colorației roz a soluției.

În figura 1 sunt trasate curbele variației conținutului de fier remanent în acidul formic după trecerea pe cele trei tipuri de cărbune activ absorbant (A₁ - A₃).

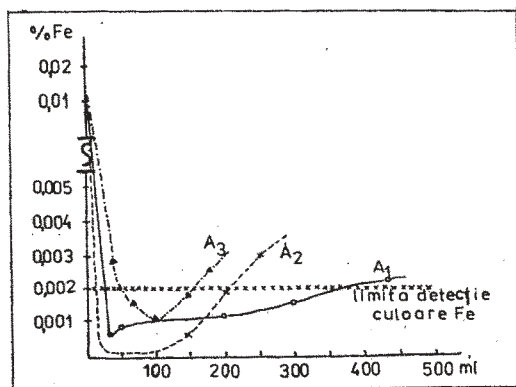


Fig. 1. Variația conținutului de fier (%) din acidul formic tehnic în funcție de volumul trecut pe cele trei tipuri de cărbune activ (A₁ - A₃)

Prin încercări preliminare s-a stabilit că limita maximă a conținutului de ioni de fier la care colorația roz nu mai apare, se află la o concentrație de 0,002% Fe.

Din analiza curbelor (fig.1) se constată că, după trecerea unei cantități relativ mici de soluție pe coloană, conținutul de fier rămas depășește, în toate cazurile, limita de detecție a culorii roz.

Cărbunii activi absorbânți de tipul celor folosiți în încercări nu permit o purificare acceptabilă a soluției de acid formic tehnic, respectiv nu este posibilă eliminarea colorației roz cauzată de prezența unei cantități peste o anumită limită a ionilor de fier.

S-a încercat utilizarea de schimbători de ioni cu același scop. Schimbătorii de ioni folosiți (S₁; S₂; S₃) au dat rezultate foarte bune în ceea ce privește capacitatea lor de a reține ioni de fier din soluțiile de acid formic.

Chiar și după trecerea pe coloană a cca. 600-700 mL soluție de acid formic, fierul rezidual în probe nu a depășit valoarea de 0,00025% Fe, respectiv de cca. zece ori mai puțin decât limita maximă la care culoarea roz dispare.

Fără de cantitatea inițială de fier din probe, considerată 100%, în soluțiile trecute pe oricare din cei trei schimbători

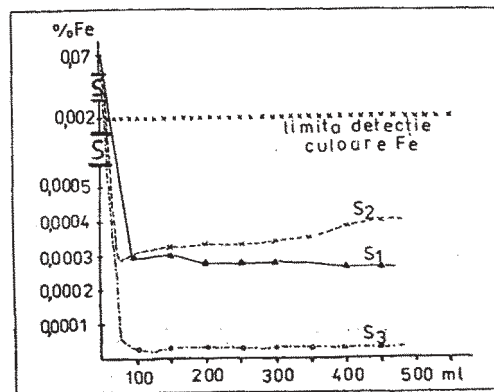


Fig. 2. Variația conținutului de fier (%) din acidul formic tehnic în funcție de volumul trecut pe cele trei tipuri de schimbători de ioni (S₁, S₂, S₃).

de ioni nu a mai fost regăsită decât o cantitate ce nu a depășit, în nici unul din cazuri, 3,5% Fe.

Cele mai bune rezultate au fost date de cationitul C 100 H - S₃ caz în care prezența fierului este semnalată doar în urme sau cel mult sub 1% din cantitatea inițială.

În figura 2 sunt redată curbele variației conținutului de fier după trecerea acidului formic pe cele trei tipuri de schimbători de ioni folosiți. În toate cele trei cazuri concentrația fierului rămas în soluția de acid formic este net sub limita de detecție a culorii roz, stabilită la concentrația de 0,002% Fe.

Pentru verificarea capacității de absorbție a fierului de către cationitul care a dat cele mai bune rezultate (C 100 H - S₃), pe coloana conținând cca. 250 mL (cca. 200 g) cationit a fost trecută o cantitate de 50 l acid formic tehnic prezentând o colorație roz a soluției. Rezultatele au fost corespunzătoare cerințelor.

Prin urmare utilizarea cationului C 100 H se pretează la înlăturarea ionilor de fier care determină colorarea în roz a soluțiilor de acid formic tehnic.

Încercări de dezaglomerare a formiatului de sodiu tehnic

Formiatul de sodiu tehnic se obține prin absorbția monoxidului de carbon, aflat la o presiune de 18-22 atm într-o soluție de hidroxid de sodiu (~ 12,5%) la o temperatură de 190-200°C în autoclave.

Rezultă formiat de sodiu tehnic cristalizat având următoarea compoziție medie: formiat de sodiu 97%, carbonat de sodiu 2,3%, hidroxid de sodiu 0,2%, oxalat de sodiu 1%, umiditate 0,7%.

În timp, acest sortiment prezintă fenomen de aglomerare care duce la scăderea calității sale.

Pe o probă de formiat tehnic expusă în atmosferă liberă timp de 190 ore s-a urmărit variația greutatei prin cântărire periodică, pentru a putea determina cauzele aglomerării.

Se constată o creștere relativ uniformă a greutatei datorită absorbției umidității din atmosferă.

Analiza termică comparativă a unei probe de formiat de sodiu stocat de mai multă vreme și prezentând fenomenul de aglomerare (proba A) și a unei mostre de formiat de sodiu cristalizat pulverulent obținut prin neutralizarea hidroxidului de sodiu cu acid formic (proba B), este redată în figura 3.

Tabelul 1

VARIAȚIA GREUTĂȚII Na(HCO₂) TEHNIC ÎN TIMP

Durata expunerii (ore)	24	44	72	190
Variația greutatei (%)	+ 0,11	+ 0,13	+ 0,13	+ 0,14

Tabelul 2
GRADUL DE AGLOMERARE A FORMIATULUI DE SODIU TRATAT CU STEARAT DE SODIU ÎN SOLUȚIE

Proba	Stearat de sodiu (%)	Grad de aglomerare (1 –6)
0	0	1 (mare)
1	0,20	3-4 (mediu-redus)
2	0,30	4 (mediu-redus)
3	0,41	5 (redus)
4	0,65	5-6 (redus)
5	0,70	6 (redus)
6	0,85	6 (redus)

În cazul probei A, între 80 °i 180°C are loc o pierdere de greutate care se atribuie eliminării apei absorbite. Această pierdere de greutate nu apare în cazul probei B. Evoluția curbelor analizelor termice în continuare este practic identică pentru ambele probe. Între 230 °i 310°C are loc topirea °i apoi, între 300 °i 500°C descompunerea °i transformarea formiaților în carbonat de sodiu.

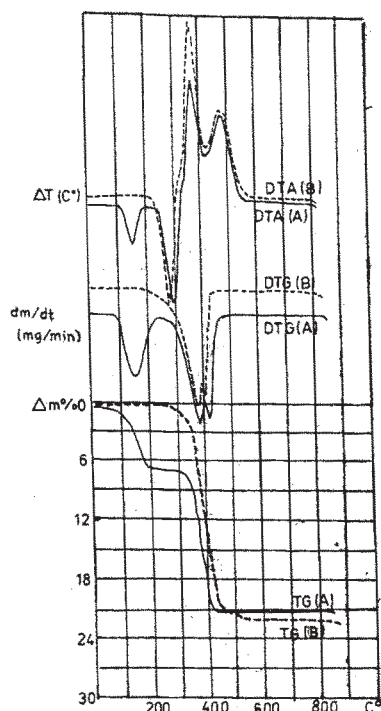


Fig. 3 Analiza termică a formiatului de sodiu tehnic (proba A) °i a formiatului de sodiu (acid formic + NaOH) (proba B)

Pe soluțiile celor două probe, cu concentrații de 10% a fost determinată valoarea pH-ului. Proba A are pH = 9,7 iar proba B pH = 6,9.

Prezența unei mici cantități de hidroxid de sodiu rezidual °i a carbonatului de sodiu care se formează au determinat un pH alcalin al soluției care apare în urma contactului cu umiditatea absorbită. S-a creat astfel un mediu cu proprietăți higroscopice °i adezive care a dus la apariția aglomerării.

În cazul tehnologiei adoptate nu se poate monitoriza cu exactitate momentul neutralizării întregii cantități de hidroxid de sodiu °i nici apariția carbonatului de sodiu, prin urmare nu se poate evita nici absorbția umidității.

Soluția aleasă pentru înlăturarea acestui fenomen a fost aceea de acoperire a cristalelor de formiat de sodiu cu un strat protector de stearat de sodiu.

Aplicarea stearatului de sodiu a fost încercată în două moduri:

- omogenizarea amestecului de formiat de sodiu cristalizat cu stearat de sodiu solid, în moară cu bile;
- omogenizarea în fază lichidă cu soluție de stearat de sodiu adăugată în soluție de formiat de sodiu în etapa de cristalizare.

Probele de formiat de sodiu acoperite cu stearat de sodiu au fost expuse în atmosferă liberă timp de 140 ore urmărindu-se "gradul de aglomerare".

Pentru evaluarea calitativă a aglomerării, față de o probă martor, s-a instituit noțiunea de "grad de aglomerare". Acesta constă dintr-o scară arbitrară de valori, de la 1 la 6, în care aglomerarea cea mai accentuată a fost notată cu 1 °i cea mai puțin evidentă cu 6. Proba martor, formiat de sodiu cristalizat, neaglomerat, obținut prin procedeul de neutralizare a hidroxidului de sodiu cu acid formic, a fost notată cu 6.

Procedeul de amestecare în fază solidă, de °i la scară redusă a dat rezultate relativ satisfăcătoare, nu s-a dovedit a fi aplicabil în cazul prelucrării unor cantități mai mari de formiat de sodiu.

În procedeul de amestecare în fază lichidă s-a lucrat cu soluție de stearat de sodiu 10% din care s-au adăugat cantități variabile în soluție de formiat de sodiu având concentrația de cca. 35%. Cantitățile de stearat de sodiu adăugate au variat de la 0,20 la 0,85% raportate la conținutul de formiat de sodiu. Amestecul a fost menținut sub agitare până la etapa de uscare-cristalizare a formiatului de sodiu pentru a favoriza depunerea uniformă a stearatului de sodiu.

Efectul de reducere a aglomerării este pozitiv la un adaos de stearat de sodiu mai mare de 0,40%.

În tabelul 2 sunt redată datele experimentărilor efectuate.

Se poate considera că un adaos de $0,5 \pm 0,1\%$ stearat de sodiu înlătură, în condiții acceptabile, fenomenul de aglomerare care afectează formiatul de sodiu sintetizat din monoxid de carbon °i hidroxid de sodiu.

S-a încercat, de asemenea, să se elucideze rolul pe care îl are stearatul de sodiu în limitarea fenomenului de aglomerare a formiatului de sodiu considerat.

În acest scop a fost urmărită, timp de 140 ore, absorbția umidității unor probe de formiat de sodiu neacoperite °i acoperite cu 0,5% stearat de sodiu lichid.

S-a constatat că absorbția umidității este, cantitativ, aceea °i în ambele cazuri cu diferența că, probele acoperite

nu au prezentat fenomenul de aglomerare, foarte evident în cazul probelor neacoperite.

Rezultă că, acoperirea cristalelor de formiat de sodiu cu stearat de sodiu nu împiedică absorbția în timp a umidității dar, împiedică aglomerarea.

O explicație ar fi că stratul acoperitor de stearat de sodiu limitează contactul apei absorbite cu impuritățile de hidroxid și carbonat de sodiu și prin aceasta, formarea unui amestec adeziv care să provoace aglomerarea.

Concluzii

Analiza rezultatelor obținute a dus la formularea următoarelor concluzii:

- colorația roz a acidului formic tehnic, cauzată de ionii de fier, a fost îndepărtată eficient prin trecerea soluției pe cationit C 100 H. Prin acest procedeu a fost eliminată practic toată cantitatea de fier din soluție;

- cantitatea maximă admisă de ioni de fier peste care apare colorația roz a soluției, a fost stabilită la 0,002% Fe;

- aglomerarea în timp a formiatului de sodiu cauzată de absorbția umidității atmosferice a fost redusă în limite

acceptabile prin acoperirea substanței cristaline uscate, pulverulente, cu $0,5 \pm 0,1\%$ stearat de sodiu aplicat printr-un procedeu care are loc în soluție;

- acoperirea cu un strat de stearat de sodiu nu a împiedicat absorbția umidității atmosferice de către formiatul de sodiu obținut prin procedeul de sinteză folosit dar nu a mai permis aglomerarea.

Bibliografie

1. SIROTKIN, G.D., Zh. Prikl. Khim, 26, 1953, p. 340; C.A. 1954, 48,6085 c
2. BELAWSKI, W., Chemik, 48, 1970, p. 343
3. DORFMAN, E. YA., KUNIN, A. M., Pat. URSS 468909, 30.04.1975, C.A. 1975, 83, 42843 w
4. PROCEK, E., STOLKA, A., Pat. Polonez 9951, 15.12.1978; C.A. 1979, 91, 140352 v
5. SOUCHAY, P., GROLL, H, J. pr. Ch. 76, 1859, 471; cf. Gmelins Hdbch. D. Anorganischen Chemie, Ed.8, Syst. Nr. 21, Na (1928) pag.806 u-
6. FOCK, J., Z. Kryst. 7,1883, 61; cf. Gmelins 1.c
7. GROSCHUFF, M., Ber. 36, 1903,1788; cf. Gmelins 1.c

Intrat în redacție: 25.07.2007