



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300038

(13) B1

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 07 C 51/41, 53/10, A 23 K 1/16, 1/175

### Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	951885	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	12.05.95	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	12.05.95	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	13.11.96		
(45) Meddelt	24.03.97		

(73) Patenthaver	Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo, NO
(72) Oppfinner	Leif Hjørnevik, Skien, NO
(74) Fullmektig	Arne Sundnes, Norsk Hydro ASA, 0240 OSLO

---

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av maursyre**

(56) Anførte publikasjoner DE 292959, DE 424017, EP 9366, EP A 241400, GB 1505388, US 4261755  
Berichte, 1903, vol. 36, s. 1783-1795  
J.A.C.S., 1921, vol. 43, s. 1470-1503

(57) Sammendrag Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av C<sub>1-4</sub> monkarboksylsyrer. Kaliumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, natriumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, cesiumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat eller ammoniumformiat eller ammoniakk blandes med en C<sub>1-4</sub> monkarboksylsyre ved 40-100°C, blandingen kjøles og sentrifugeres. Filtratet inneholdende syresalt samles opp. Filterkaken transporteres til en tørker/mikser hvor andre disalter, kalsiumformiat og/eller tørkemiddel kan tilsettes.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av produkter som inneholder dobbelsalter av maursyre. Produktene er fremstilt ved å reagere K-, Na-, Cs- eller  $\text{NH}_4$ -formiat, K-, Na- eller Cs-hydroksid, K-, Na eller Cs-karbonat eller bikarbonat eller  $\text{NH}_3$  med maursyre inneholdende 0-50% vann i en reaktor ved 40-100°C.

Det er ofte ønskelig å ha produkter med en høy konsentrasjon av salter av monokarboksyliksyrer, slike produkter kan anvendes for flere formål. I formiatbaserte dyrefôradditiver for eksempel er det ønskelig at formiatkonsentrasjonen er høy og at produktet ikke avgir syrer som reagerer korrosivt og kan resultere i dårlige arbeidsforhold under fremstilling og håndtering av produktet.

For å oppnå slike konsentrerte produkter kan i det minste monosaltene av slike syrer byttes ut med dobbelsalter slik som diformiat.

Monosaltene til kalium, natrium, ammonium og cesium danner dobbelsalter med monokarboksyliksyrer slik som for eksempel maursyre og eddiksyre. Styrken til båndet avtar fra cesium/kalium til ammonium. Kaliumdiformiat er stabile krystallinske salter som dekomponerer ved temperaturer over 120°C. Ammoniumdiformiat er mindre stabilt enn kaliumdiformiat, og dekomponeringstemperaturen til diformiatet er rapportert til å være i området 25-30°C. Natriumdiformiatene dekomponerer i temperaturområdet 100-120°C.

I Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. opplag. System nr. 21 og 22, Verlag Chemie GmbH Berlin 1928, side 818-857 og side 919-949 er det henholdsvis beskrevet dannelse av dobbelsalter av  $C_{14}$  monokarboksyliksyrer som kaliumdiformiat og natriumdiformiat ved å løse rene monoformiater i konsentrert og vannfri maursyre. Ifølge de beskrevne laboratorieforsøk dannes nålignende krystaller av diformiat etc. Fremgangsmåten for dannelse av dobbelsalter er kun teoretisk beskrevet i Gmelin. Kommersiell produksjon av slike dobbelsalter er ikke rapportert.

Hovedformålet ved foreliggende oppfinnelse var å komme frem til en ny fremgangsmåte for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av maursyre, hvor store mengder av produktet kan oppnås i en form som er egnet for kommersialisering.

Et annet formål ved oppfinnelsen var å komme frem til produkter omfattende maursyre som er temperaturstabile, dvs. produkter hvor tap av syre ble holdt ved et minimum.

Et ytterligere formål ved oppfinnelsen var å komme frem til et krystallinsk eller granulert produkt som var frittflytende og hadde gode lagringsegenskaper.

Enda et annet formål ved oppfinnelsen var å komme frem til et produkt som inneholder meget små mengder vann og hadde lav hygroskopisitet sammenlignet med selve karboksylatet.

Spesielt diformiater av natrium og kalium ble funnet å ha slike egenskaper.

Det var også et formål å fremstille konsentrerte løsninger eller slurrier av dobbelsalter til maursyre.

Ved å bruke kaliumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, natriumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, cesiumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat eller ammoniumformiat eller ammoniakk, blandet med maursyre inneholdende 0-30% vann, ble krystallinske diformiater fremstilt. Det fremstilte krystalline diformiat kunne lett separeres fra suspensjonen ved sentrifugering som en filterkake, og filtratet inneholdende syresalter ble samlet opp. Filterkaken ble transportert av et transportbelte/begerverk til en tørker/mikser. Det fuktige diformiatproduktet ble tørket til en vanninnhold  $<0,1\%$ . Kalsiumformiat eller andre formiater kan settes til tørker/mikser. For ytterligere å dehydrere diformiatet kan et tørkemiddel settes til tørker/mikser. Egnede tørkemidler kan være forskjellige typer silica, stivelse etc. Et foretrukket silica tørkemiddel selges under varemerket Sipernat 50/22 S. De krystallinske diformiater som ble oppnådd var frittflytende, tørre, stabile, dvs. ved normal lagringstemperatur (0-80°C), og de dekomponerte bare i liten grad til syre og formiat.

Oppfinneren fant således at ved å arbeide ifølge ovenstående konsept kunne det dannes dobbelsalter av maursyre på følgende måte:

K-, Na-, Cs- eller  $\text{NH}_4$ -formiat, K-, Na- eller Cs-karbonat eller bikarbonat blandes med maursyre inneholdende 0-50% vann i en reaktor ved 40-100°C. Det spesielle ved oppfinnelsen er at reaksjonen kjøres til 50-55% av syren er forbrukt, hvorpå blandingen kjøles ned og det dannes en slurry som filtreres, filtratet samles opp eller resirkuleres og filterkaken inneholdende dobbelsaltene transporteres til en tørker/mikser hvor dobbelsaltet tørkes. Alternativt kan andre dobbelsalter, kalsium/magnesium salt og/eller tørkemiddel tilsettes i tørker/mikser. Filtreringen utføres fortrinnsvis ved hjelp av en sentrifuge.

Det foretrukne molforhold til K-, Na- eller  $\text{NH}_4$ -karboksylat og monokarboksylysyre er 1-1,5 : 1-1,5. Temperaturen i reaktoren bør fortrinnsvis være mellom 50-70°C, og syrens konsentrasjon bør være i området 50-100%.

K/Na karbonat/hydroksid kan anvendes i fast form eller ha et vanninnhold på 1-15%.

De nye produktene fremstilt ifølge ovennevnte fremgangsmåte omfatter følgende:

Dobbelsalter av maursyre inneholdende:

- 20-60% kaliumdiforamat
- 20-50% natrium di-/tetraforamat
- 0-25% kalsiummonoforamat
- 0-4 % tørkemiddel
- 0-5 % vann

Et annet lignende produkt ifølge oppfinnelsen inneholder følgende komponenter:

- 60-99% kaliumdiforamat
- 0-28% kalsiummonoforamat
- 0-4 % tørkemiddel
- 0-5 % vann

Et ytterligere produkt er en konsentrert løsning av dobbelsalter av maursyre inneholdende 55-70% dobbelsalter.

Oppfinnelsens omfang er som definert ved de tilknyttede krav.

Oppfinnelsen er videre beskrevet og forklart i de følgende beskrivelser av figuren og eksemplene som viser fremstilling ifølge oppfinnelsen.

Figur 1 viser et flytskjema av prosessen for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av maursyre.

I figur 1 er prosessen for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av maursyre vist. Kaliumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, natriumhydroksid, karbonat, bikarbonat eller formiat, cesiumhydroksid, karbonat, bikarbonat, og formiat eller ammoniumformiat eller ammoniakk 1 og 2 blandes med en maursyre 3 til hvilken en liten mengde vann 4 tilsettes, i en vannkjølt reaksjonstank 5 og 6 med røring ved 40-100°C, fortrinnsvis 50-70°C. Reaksjonsblandingen kjøles til 20-40°C. Dobbelsaltene felles ut og slurriene 7 og 8 føres til sentrifuge 9 og sentrifugeres. Filterkakene 11 og 13 inneholdende diformiat krystaller transporteres på et transportbelte eller begerverk 14 til en tørker/mikser 15. Det kan tilsettes ytterligere formiater, f.eks. kalsiumformiat 16 og/eller et tørkemiddel 17 til tørker/mikser 15. Kalsiumformiatet 16 og tørkemidlet 17 føres først til siloer 18 og 19. Produktet 20 samles opp fra tørker/mikser 15. Filtratene 10 og 12 fra sentrifugen 9 samles opp. Nevnte filtrat kan anvendes som sådan i form av en konsentrert løsning inneholdende 55-70% dobbelsalter eller det kan prosesseres videre. Slurriene 7 og 8 kan spes ut ved resirkulering av filtratet 10 og 12 fra sentrifugen 9 til reaksjonskaret 5 og 6 hvis ønsket.

### **Eksempel 1**

Dette eksemplet viser fremstilling av kaliumdiformiat.

91% KOH og 85% maursyre blandes i en vannkjølt reaksjonstank med røring/krystallisator ved 60-70°C til omsetning av maursyren er omkring 50-55%. Reaktoren kjøles ned til 20-40°C. Kaliumdiformiat felles ut kvantitativt, og en slurry med omkring 50-55% tørrstoff dannes. Slurrien sentrifugeres kontinuerlig til et vanninnhold på omkring 1,5-3 vekt%. Filterkaken transporteres via transport-

belte/begerverk til en tørker/mikser, og et tørt produkt med omkring 0,1 vekt% vann oppnås. Innholdet av maursyre er omkring 35%. Andre diformiater, tørre formiater og/eller et tørkemiddel kan også settes til tørker/mikser. Filtratet som samles opp fra sentrifugen, kan anvendes til å spe ut slurryen før sentrifugering om nødvendig. Det oppsamlede filtrat kan prosesseres videre, dvs. at ved tilsats av kaliumhydroksid til filtratet vil maursyren i filtratet bli omdannet til kaliumformiat løsning.

Kaliumdiformiat kan alternativt fremstilles på samme måte fra 85-95% maursyre og 75% kaliumformiat.

### Eksempel 2

Dette eksemplet viser fremstilling av natrium di-/tetraformiat.

80-90% maursyre ble blandet med 97% NaOH i tørr form i en vannkjølt reaksjonstank med røring/krystallisator ved 60-70°C til en omsetning av maursyren på omkring 50-55%. Reaktoren ble kjølt ned til 20-40°C, og en blanding av natriumdiformiat og trinatrium tetraformiat ble kvantitativt felt ut og en suspensjon med omkring 50% ble dannet. Suspensjonen ble sentrifugert til et vanninnhold på omkring 2-5%. Filterkaken ble transportert via et transportbelte/begerverk til en tørker/mikser. Innholdet i tørker/mikser ble tørket. Innholdet av maursyre vil være omkring 30%. Andre diformiater, tørre formiater eller tørkemiddel kan også tilsettes etterpå til tørker/mikser.

Det oppsamlede filtratet fra sentrifugen kan anvendes til å spe ut suspensjonen før sentrifugering om nødvendig. Filtratet kan prosesseres videre på samme måte som angitt i eksempel 1.

Natriumdiformiat/trinatrium tetraformiat kan alternativt bli fremstilt ved å løse natriumformiat i 85-95% maursyre i et molforhold tilnærmet 1:1. Slurryen må spes ut med resirkulert filtrat fra sentrifugeetappen. I dette tilfellet vaskes filterkaken kontinuerlig med en liten mengde utspedd NaOH for å nøytralisere overskuddssyre i filterkaken.

### Eksempel 3

Dette eksemplet viser fremstilling av tørre, frittflytende produkter med et høyt innhold av kaliumdiformiat og natriumdiformiat/tetraformiat. Denne typen produkter blir her kalt Type 1 produkter.

Kaliumdiformiat og natriumdiformiat/tetraformiat ble fremstilt som vist i eksempel 1 og 2. Kalsiumformiat, et tørkemiddel, et silica produkt solgt under varemerket Sipernat 50/22 S og vann ble tilsatt tørker/mikser. Sammensetningen i blandingen i tørker/mikser var:

Kaliumdiformiat	49,3 vekt%
Natriumdiformiat/tetraformiat	24,6 vekt%
Kalsiumformiat	24,6 vekt%
Tørkemiddel	1,0 vekt%
H <sub>2</sub> O	

Et produkt med følgende totale sammensetning på vektbasis ble dannet:

Maursyre	22,4%
Kaliumformiat	31,9%
Kalsiumformiat	24,5%
Natriumformiat	19,7%
Tørkemiddel	0,5%
H <sub>2</sub> O	1,0%



Produktet inneholdt omkring 20% maursyre og omkring 64,8% formiat.

Lignende Type 1 produkter kan fremstilles som beskrevet i eksempel 3. De vil ha høy konsentrasjon med hensyn på totalinnhold og formiat (propionat etc.) på grunn av innholdet av dobbelsalter av monokarboksylysyre. Tilsats av kalsiumformiat/acetat/propionat vil avhenge av den aktuelle bruk av Type 1 produkt. Den generelle sammensetning av Type 1 produkter, når det anvendte syre er maursyre, vil være:

Kaliumdiformiat	20-60%
Natrium di-/tetraformiat	20-50%
Kalsiumformiat	0-25%
Tørkemiddel	0-4 %
Vann	0-5 %

Den primære anvendelse vil være som fôradditiv.

#### **Eksempel 4**

Dette eksemplet viser produksjon av tørre, frittflytende produkter med et høyt innhold av kaliumdiformiat. Denne type produkter blir her kalt Type 2 produkter.

Kaliumdiformiat ble fremstilt som vist i eksempel 1. Kalsiumformiat, et tørkemiddel og vann ble tilsatt i tørker/mikser. Sammensetningen til blandingen i tørker/mikser var:

Kaliumdiformiat	88,0 vekt%
Kalsiumformiat	11,0 vekt%
Tørkemiddel	0,5 vekt%
H <sub>2</sub> O	0,5 vekt%

Et produkt med følgende totalsammensetning på vektbasis ble dannet:

Maursyre	31,1%
Kaliumformiat	56,9%
Kalsiumformiat	11,0%
Tørkemiddel	0,5%
H <sub>2</sub> O	0,5%

Produktet inneholdt omkring 30% maursyre og omkring 65,6% formiat.

Type 2 produkter dannet som beskrevet ovenfor vil ha følgende generelle sammensetning når den anvendte syre er maursyre:

Kaliumdiformiat	60-99%
Kalsiumformiat	0-28%
Vann	0-5 %
Tørkemiddel	0-4 %

Den primære anvendelse vil være som fôradditiv.

Ved foreliggende oppfinnelse har man kommet frem til en meget fleksibel økonomisk prosess for fremstilling av en hel rekke høyt konsentrerte produkter med hensyn til totalinnhold av salter av maursyre. Hovedproduktene er tørre og frittflytende og har gode lagringsegenskaper, de inneholder meget små mengder vann og er temperaturstabile, dvs. tap av syre er meget lavt. Også biproduktfiltratet kan anvendes som sådan eller resirkuleres i prosessen for fremstilling av hovedproduktet.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av produkter inneholdende dobbelsalter av maursyre ved å reagere K-, Na-, Cs- eller  $\text{NH}_4$ -formiat, K-, Na- eller Cs-hydroksid, K-, Na- eller Cs-karbonat eller bikarbonat eller  $\text{NH}_3$  med maursyre inneholdende 0-50% vann i en reaktor ved 40-100°C, karakterisert ved at reaksjonen kjøres til 50-55% av syren er forbrukt, at blandingen kjøles ned og den dannede slurry filtreres, oppsamling av filtratet eller resirkulering av det, og at filterkaken inneholdende dobbelsaltene transporteres til en tørker/mikser hvor dobbelsaltet tørkes, og at det alternativt tilsettes andre dobbelsalter, kalsium/magnesium salter av maursyre og/eller et tørkemiddel til tørker/mikser.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det anvendes maursyre som inneholder 0-30% vann.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at molforholdet mellom K-, Cs-, Na- eller  $\text{NH}_4$ -karboksylat og maursyre er 1-1,5 : 1-1,5 og at filtreringen utføres ved hjelp av en sentrifuge.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at temperaturen i reaktoren holdes mellom 50-70°C og at konsentrasjonen til syren er mellom 50-100%.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at K/Na-karbonat/hydroksid er faststoff og at vanninnholdet er mellom 1-15%.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at krystallmassene til dobbelsaltene av Na og K tørkes ved temperaturer mellom 40 og 80°C, fortrinnsvis mellom 50 og 70°C.
7. Produkter omfattende dobbelsalter av maursyre, karakterisert ved at den generelle sammensetning til produktene er:
  - 20-60% kaliumdobbelsalt
  - 20-50% natrium di-/tetrasalt
  - 0-25% kalsiummonosalt
  - 0-4 % tørkemiddel
  - 0-5 % vann
8. Produkter omfattende dobbelsalter av maursyre, karakterisert ved at den generelle sammensetning til produktene er:
  - 60-99% kaliumdobbelsalt
  - 0-28% kalsiummonosalt
  - 0-4 % tørkemiddel
  - 0-5 % vann
9. Konsentrert løsning av dobbelsalter av maursyre, karakterisert ved at løsningen inneholder 55-70% dobbelsalter.

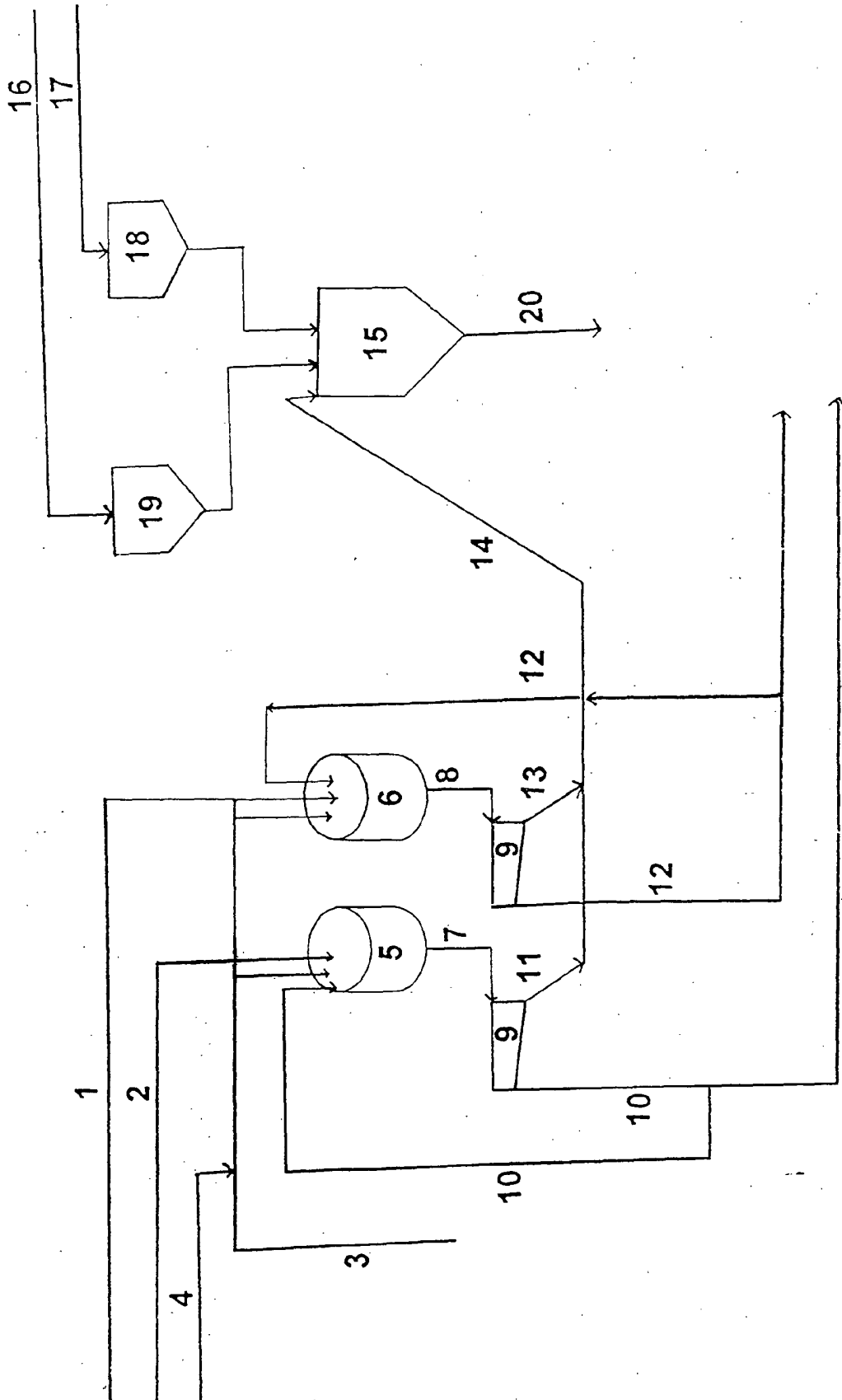


FIG. 1