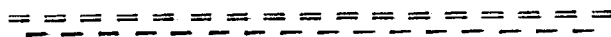




C/L.-

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención, por veinte años, por: " Procedimiento para concentrar ácido fórmico acuoso " a favor de la r. s. LONZA ELEKTRIZITÄTSWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN AKTIENGESELLSCHAFT, residente en Basel (Suiza) Aeschenvorstadt, 72.-



Es sabido que el ácido acético acuoso se concentra extrayéndolo con bases orgánicas prácticamente insolubles en agua y separando luego del extracto por destilación el ácido acético. También es sabido que la solubilidad de las bases orgánicas en la fase acuosa se rebaja incorporándoles hidrocarburos de elevado punto de ebullición. Puede conseguirse, como es sabido, un efecto análogo incorporando al ácido acuoso a extraer cierta cantidad de sales solubles.

Todos estos procedimientos no se prestan para la concentración de ácido fórmico acuoso, pues los formiatos que se forman aquí se retienen tan enérgicamente por el agua que la extracción con bases orgánicas habría de efectuarse con extraordinario trabajo. Si se tratan por ejemplo 100 g de ácido fórmico al 20 % con 100 g de quinolina y 100 g de tricloroetileno, entonces con una sola agita-



15 ción solo pueden extraerse unos 25 % del ácido fórmico existente en el agua, mientras que con igual tratamiento se extraen del ácido acético hasta 75 %.

20 Ahora bien se ha descubierto que con auxilio de bases orgánicas de elevado punto de ebullición puede concentrarse directamente el ácido fórmico de modo sencillísimo, cuando éste se somete a la destilación fraccionada sin extracción previa en presencia de la o de las bases.

25 Por bases orgánicas de elevado punto de ebullición han de entenderse en el sentido del presente procedimiento aquellas que cumplan las siguientes condiciones: deben hervir a más alto grado que el ácido fórmico; al calentarse con éste no deben sufrir alteraciones perjudiciales; con ácido fórmico acuoso deben suministrar formiatos neutros o mejor ácidos, los cuales al destilarse el agua a presión elevada, ordinaria o reducida no sufran notable descomposición: finalmente las combinaciones a modo de sal con el ácido fórmico 30 deben disociarse a una temperatura algo más elevada o a un vacío mayor en los componentes, esto es en ácido y base, o en ácido y formiatos neutros. Estas bases son por ejemplo la quinolina, quinaldina, picolina, dimetilanilina, dietilanilina etc. o mezclas de las mismas.

35 Dentro del marco del presente invento se ha comprobado ser conveniente realizar la destilación de manera que primeramente se separe el agua completa o casi completamente en condiciones normales de presión y luego se separe el ácido fórmico de la base o bases mediante destilación fraccionada al vacío. Así junto con una pequeña 40 porción de cabeza de ácido fórmico más o menos diluido se obtiene en rendimiento casi cuantitativo un ácido fórmico de concentración muy elevada, esto es de unos 90 á 99 %.

45 El rendimiento en ácido fórmico muy concentrado puede mejorarse todavía, como se ha comprobado introduciendo en la columna de fraccionamiento, preferentemente según el principio de contra-corriente y desde el momento en que pasan cantidades considerables de



ácido con el vapor de agua, cantidades suficientes para fijar el ácido libre, de base orgánicas de elevado punto de ebullición o mezclas de éstas o dado el caso también cantidades correspondientes de monoformiato.

Sirviéndose de una buena columna y atendiendo a la tensión del vapor de agua, ácido y base pueden regularse fácilmente la relación de la base al ácido de tal manera que prácticamente no se originen pérdidas de ácido ni de base. El residuo de estas puede emplearse sin más para una nueva operación. Con este método tanto el consumo de vapor para el trabajo de separación como la cantidad de base necesaria para ello es mucho menor que en los procedimientos de extracción o concentración hasta ahora usuales.

Debe evitarse todo exceso de base según también se ha comprobado, atendiendo a la volatilidad del vapor de agua en el método antes indicado.

Ejemplos

1. Un ácido fórmico al 20 % se trató con la cantidad de quinolina para que una molécula de ésta correspondiese a 3 de ácido fórmico. En la siguiente destilación fraccionada a la presión ordinaria pasó primeramente la cantidad principal de agua con muy poco ácido fórmico. La subsiguiente destilación al vacío proporcionó un ácido de unos 90 a 99 %.

Otro ensayo en el que se empleó una molécula de quinolina por 2 de ácido fórmico, proporcionó en las mismas condiciones de trabajo casi exclusivamente ácido fórmico de elevadísimo tanto por ciento.

2. 385 g de ácido fórmico al 25 % se trataron con 100 g de quinaldina. De esta mezcla se separó por destilación el agua en su mayor parte a la presión normal sirviéndose de una columna de reflujo y luego con una presión de 26 mm se destiló el ácido fórmico concentrado. Del ácido empleado se obtuvieron unos 6 % como ácido fórmico al 2 % y el resto, fuera de una pequeña pérdida, como



ácido al 91,5 %.

80

3. Pueden también emplearse bases sólidas, por ejemplo ortocenildiamina, después de transformarse en la base anhidra por ebullición con ácido nítrico concentrado. (piroimidazol, Beilstein, ed. III, t. IV, p. 868).

85

Unos 55 g de esta base anhidra se tratan con unos 260 g de ácido fórmico al 25 % y de esta mezcla se obtiene el ácido fórmico concentrado a presión reducida de unos 26 - 28 mm. Aproximadamente el 4,5 % del ácido fórmico empleado (calculado al 100 %) pasó como ácido al 2 %, el 5 % como ácido al 35 % y el 73 % como ácido de 82 - 95 %. Una pequeña porción quedó en el residuo.

90

Por lo que se refiere a las indicaciones numéricas sobre la cantidad y composición de las diversas fracciones debe advertirse que estos valores dependen en alto grado de la forma adecuada y de la capacidad de la columna de destilación en cada caso empleada. Sirviéndose de buenas columnas puede trabajarse de manera que practicamente se obtenga todo el ácido en muy elevada concentración, por ejemplo de 85 á 96 %.

95

Según un método conocido de concentrar el ácido fórmico se introduce en éste un llamado "liquide entraîneur" que forma con el agua existente en aquel una mezcla binaria con punto mínimo de ebullición la llamada mezcla azeotropa. En la destilación subsiguiente pasa primero el agua con el "liquide entraîneur" agregado y después el ácido fórmico.

100

En contraposición a este método conocido se incorpora según el presente al ácido fórmico diluido o acuoso una base orgánica de elevado punto de ebullición por ejemplo en tales cantidades que a tres moléculas de ácido fórmico corresponda proximately una de quinolina, formándose una combinación a modo de sal con la base y el ácido. De la mezcla salina originada pasa primero la cantidad principal de agua con solo cantidades muy pequeñas de ácido fórmico en la subsiguiente destilación fraccionada ejecutada pre-

105

100



ferentemente a la presión normal y solo luego en la ulterior destilación realizada preferentemente al vacío pasa un ácido fórmico de 90 - 99 % disociándose la combinación salina, mientras que la base orgánica incorporada queda en el recipiente de destilación.

115           Ambos métodos se diferencian por tanto entre sí fundamentalmente encontrándose la diferencia capital según lo dicho, en que con el método conocido el llamado "liquide entraineur" pasa durante la destilación juntamente con el agua y no puede volverse a emplear por lo menos inmediatamente, mientras que con el presente método la base orgánica de elevado punto de ebullición, incorporada, queda en el recipiente de destilación y puede volverse a emplear inmediatamente, lo que constituye una ventaja técnica no despreciable.

125           Además también se conoce un procedimiento para obtener de ácido fórmico acuoso ácido de elevado tanto por ciento, según el cual el ácido acuoso se ha de tratar con las formas completamente deshidratadas de aquellas sales que fijan el agua de cristalización, que como por ejemplo el sulfato de magnesio y el de cobre mantienen casi combinadas determinadas cantidades de agua. De estas sales se han de emplear tales cantidades que se formen fases estables de hidrato de las mismas, después de lo cual se ha de separar por destilación el ácido deshidratado.

135           Este método conocido se emplea practicamente solo para la ulterior concentración de ácido fórmico ya de 90 á 98 %. El emplear este método para concentrar ácido diluido o muy diluido, sería extraordinariamente antieconómico y más que antieconómico, pues para fijar el agua existente se deberían emplear grandísimas cantidades de las sales en cuestión, como de sulfato de magnesio y sulfato de cobre, cantidades que no podrían sin más volverse a utilizar.



140

N<sup>o</sup> O T A.-  
=====

17 JUL 1931

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad é invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

145

1.- Un procedimiento para concentrar ácido fórmico acuoso, caracterizado porque el ácido se destila directa y fraccionadamente en presencia de bases de elevado punto de ebullición, como la quinolina, o de mezclas de éstas.

150

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la destilación fraccionada se realiza de manera que primeramente el agua se elimina por completo o casi por completo a la presión ordinaria y después el ácido fórmico se separa de la base o bases por destilación fraccionada al vacío.

155

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque durante la destilación del agua, preferentemente desde el punto que pasan cantidades considerables de ácido en el vapor de agua, se introducen en la columna de rectificación, preferentemente según el principio de contra-corriente, cantidades suficientes para fijar el ácido libre, de las bases orgánicas de elevado punto de ebullición, o mezclas de las mismas o cantidades correspondientes de monoformiato.

160

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1, 2 ó 3, caracterizado porque se trabaja en ausencia de cantidades en exceso de bases orgánicas de elevado punto de ebullición.

165

5.- Procedimiento para concentrar ácido fórmico acuoso, según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de seis páginas foliadas y escritas á máquina por una sola de sus caras.

Madrid, á 17 de Julio de 1931.-

Leocadio López y López.-

P.P.=