



Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C 07 C</u>



1974

420796

## P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister  
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en  
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDOS CARBOXILI  
COS".

-----  
Memoria descriptiva

Distintos procedimientos químicos para obtener  
por oxidación ácidos carboxílicos proporcionan un producto  
bruto que contiene, como impureza, ácido fórmico. Un empleo  
directo de dichos ácidos carboxílicos o su ulterior elabo-  
ración son a menudo imposibles debido a la presencia de áci



do fórmico en las concentraciones relativamente elevadas que se obtienen en algunos procedimientos. El ácido acético industrial, por ejemplo, debería contener, por regla general ácido fórmico en una concentración de a lo sumo 0,03 %.  
10 En distintos procedimientos de obtención por oxidación de ácido acético, sin embargo, el ácido bruto contiene más del 0,2 % de ácido fórmico, por lo cual, en tales casos, el ácido fórmico tiene que ser eliminado.

Se conocen ya distintos procedimientos para reducir el contenido de ácido fórmico en ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, importantes desde el punto de vista de la gran industria. Así, la eliminación de ácido fórmico del ácido bruto puede verificarse, por ejemplo, durante la preparación por destilación, o también por descomposición sobre catalizadores.  
15  
20

Durante la purificación por destilación del ácido carboxílico bruto, y especialmente del ácido acético, es necesario el empleo de grandes medios técnicos para reducir el contenido de ácido fórmico a las concentraciones residuales deseadas. La destilación, debido a las propiedades de gran corrosividad del ácido fórmico caliente, requiere también el empleo de materiales resistentes que resultan caros. Además, el efecto de corrosión aumenta de manera desproporcionada al aumentar la concentración del ácido fórmico. Por lo tanto, resultan fuertemente afectadas, de manera especial,  
25  
30



aquellas partes de las columnas en las que hay que admitir elevadas concentraciones de ácido fórmico, para mantener bajas las pérdidas del ácido carboxílico para purificar.

Una descomposición del ácido fórmico contenido en el ácido bruto es posible, ente todo, con catalizadores que contienen metal y que como elementos eficaces, contienen especialmente metales y respectivamente compuestos metálicos del 8º Grupo del Sistema Periódico. En principio, la eliminación del ácido fórmico puede verificarse en fase líquida con catalizadores homogéneos de esta clase. Sin embargo, debido a los requisitos técnicos, se trabaja por regla general con catalizadores de soporte a elevadas temperaturas y en fase de vapor. Los catalizadores que contienen metal platino, empleados corrientemente, requieren, por razones de precio, una serie de costosas medidas para conseguir una duración prosiblemente larga de los catalizadores mismos. Así, con algunos procedimientos, es necesario, antes de la descomposición del ácido fórmico, un tratamiento preliminar del ácido en bruto con un material absorbente, para eliminar las substancias que conducirían a un rápida intoxicación del catalizador. En otros procedimientos, en los cuales se emplean como catalizadores, por ejemplo, sales ácidas de cobre, de hierro, de cobalto o de níquel, es necesario conducir sobre el catalizador, juntamente con los vapores del ácido bruto, una importante cantidad de aire o de otros medios de oxida-



ción. De otro modo, no se produciría una avanzada descomposición del ácido fórmico y la vida del catalizador resultaría demasiado corta. En la purificación de ácidos carboxílicos, y especialmente de los ácidos con más de 2 átomos de C, se produce en la descomposición catalítica del ácido fórmico en condiciones de oxidación a elevadas temperaturas, una simultánea desintegración por oxidación del ácido carboxílico para purificar, y por tanto se verifican pérdidas.

Otra conocida reacción para la descomposición de ácido fórmico se limita al ácido fórmico puro, sirviendo no sólo para descomponer el ácido fórmico en el sentido de una purificación, sino en el sentido de la obtención de óxido de carbono por transformación de ácido fórmico con ácido sulfúrico concentrado. La eliminación por este procedimiento del ácido fórmico presente sólo en una concentración mínima en el ácido carboxílico es posible a una suficiente velocidad de reacción (véase el Ejemplo Comparativo 2) sólo en presencia de una proporción muy grande de ácido sulfúrico concentrado, y por tanto no es posible, en un procedimiento industrial, sin problemas de corrosión y de aguas residuales.

Además, puede verse por la literatura que, con ácido fórmico y anhídridos de ácido carboxílico, pueden obtenerse anhídridos mixtos que encuentran empleo como productos intermedios para otras transformaciones, pudiéndose ve-



rificar en una reacción secundaria una disociación en monóxido de carbono y en ácido carboxílico del anhídrido mezclado.

85 En principio, el ácido fórmico de mezclas de ácidos carboxílicos puede ser eliminado también mediante la adición de anhídridos de ácido carboxílico. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuye entonces rápidamente en la mezcla de la reacción al disminuir la concentración del ácido fórmico, de modo que incluso con largos tiempos de  
90 reacción no puede conseguirse una total eliminación del ácido fórmico (véase el Ejemplo Comparativo 1). Por lo tanto, se trabajó con anhídrido en exceso y, después de la reacción, se transformó en ácido el anhídrido no usado mediante adición de agua. Esto, sin embargo, conduce a elevados costes.  
95 Una mayor velocidad de reacción podía conseguirse también con una adición de piridina. Sin embargo, la base añadida tenía entonces que volver a ser eliminada mediante una preparación por destilación.

100 Ahora bien, constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la eliminación de ácido fórmico, de ácidos carboxílicos que lo contienen, por transformación del ácido carboxílico con anhídridos de ácido carboxílico y/o con compuestos que forman anhídridos con los ácidos carboxílicos, procedimiento caracterizado por ejecutarse  
105 se la reacción en presencia de catalizadores ácidos.



1974

110 El procedimiento según la invención ofrece, ante todo, la ventaja de que la eliminación del ácido fórmico de los ácidos carboxílicos se desarrolla por transformación con anhídridos con rendimientos por tiempo y espacio muy particularmente elevados, sin que los catalizadores básicos solubles tengan que volver a ser eliminados después de la reacción.

115 En comparación con otros procedimientos, la eliminación según la invención de ácido fórmico se desarrolla de manera particularmente suave y selectiva.

Con referencia al ácido fórmico, se emplea por regla general una cantidad equimolar de anhídrido. Sin embargo, la reacción se verifica también cuando se emplea un exceso de anhídrido.

120 Incluso de emplearse una cantidad en defecto de anhídrido, la velocidad de la reacción no resulta retrasada en el procedimiento de la invención.

125 La concentración del ácido fórmico en el ácido carboxílico bruto para purificar puede oscilar dentro de amplios límites. Así, el ácido fórmico puede ser descompuesto según el procedimiento de la invención cuando está contenido en el ácido bruto en concentraciones de < 0,03 % pudiendo sin embargo estar presente también en concentraciones esencialmente más elevadas.

130 En principio, para eliminar el ácido fórmico por



el procedimiento de la invención, pueden emplearse los anhídridos de ácidos monocarboxílicos alifáticos y/o aromáticos. Los anhídridos de ácido carboxílico no tienen que satisfacer requisitos especiales de pureza. Según el procedimiento de la invención, pueden emplearse también compuestos que formen con ácidos carboxílicos los anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo ceteno o halogenuros de ácido carboxílico, o mezclas de estos compuestos con anhídridos de ácido carboxílico. Para eliminar el ácido fórmico, se emplean con preferencia aquellos compuestos y/o anhídridos de ácido carboxílico con los cuales, durante la reacción con el ácido fórmico, se forma solo el ácido carboxílico ya presente como ácido bruto. Por lo tanto, para eliminar el ácido fórmico de ácido acético industrial, se emplea con preferencia anhídrido acético.

El ácido bruto empleado para la descomposición de ácido fórmico puede contener también sustancias que contengan, por ejemplo, hidrocarburos, y especialmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos de bajo punto de ebullición. De estar contenida agua como impureza en el ácido bruto, sólo se necesita emplear un exceso de anhídrido de ácido carboxílico, necesario para la descomposición del agua.

Como catalizadores ácidos, pueden añadirse a la mezcla de ácidos brutos, por ejemplo, ácidos minerales, como ácido clorhídrico o sulfúrico, o también ácido p-toluensulfónico o sales ácidas.



160 Son particularmente adecuados los catalizadores  
ácidos heterogéneos, como por ejemplo los intercambiadores  
iónicos ácidos, o las bentonitas y zeolitas activadas con  
ácido, por ejemplo montmorillonitas activadas con ácido o  
tierras decolorantes activadas tratadas en frío con un áci-  
do mineral, por ejemplo ácido clorhídrico o sulfúrico. Una  
vez concluída la reacción, estos catalizadores insolubles en  
el ácido carboxílico bruto pueden ser separados de manera  
muy sencilla, por filtración o centrifugación, de la mezcla  
165 de reacción, encontrándose por tanto en una forma particular-  
mente adecuada para la ejecución técnica.

170 En caso de operación discontinua, los catalizadores  
son añadidos en general a la mezcla de reacción en cantidades  
de 0,01 - 10 %, y con preferencia de 0,1 a 2 %, referidas al  
peso de los ácidos carboxílicos brutos.

175 Si el catalizador - por ejemplo, debido a una es-  
tructura de elevado peso molecular o polímera - es insoluble  
en la mezcla de reacción, pueden emplearse los procedimientos  
corrientes cuando se emplean tales sistemas de catalizadores,  
como los que prevén trabajar en la fase de fondo o de lluvia.  
El catalizador de estructura polímera puede también encontrar-  
se dispuesto en lecho fijo o en lecho flúido. En estos proce-  
dimientos continuos, pueden ya alcanzarse elevados rendimien-  
tos por tiempo y espacio con pequeñas cantidades de cataliza-  
180 dor.



1974

La descomposición del ácido fórmico con anhídridos de ácido carbónico puede verificarse tanto en la fase líquida como también en la fase gaseosa.

El procedimiento según la invención es ejecutado, por regla general, a una temperatura de reacción comprendida entre 200° y 300° C., y con preferencia en un campo de temperatura comprendido entre 100° y 200° C.

La descomposición del ácido fórmico es posible a presión normal, en depresión o a sobrepresión, aunque corrientemente, se trabaja a presiones comprendidas entre 1 a 3 atmósferas.

#### Ejemplo comparativo 1

500 g de ácido acético industrial, que contenía un 0,04 % de agua y - según titulación con tetraacetato de plomo - un 0,6 % de ácido fórmico, fueron calentados primero hasta la ebullición en un matraz de vidrio unido a una bureta de gas y provisto de embudo de goteo, de refrigerador de reflujo y de contador de burbujas, y adicionado luego con 8,5 g de anhídrido acético.

En un plazo de 300 minutos, se desarrollaron luego, a la temperatura de reacción de 118° C., con velocidad cada vez menor, un total de 1340 ml de monóxido de carbono. Después, el ácido acético industrial contenía todavía un 0,1 % de ácido fórmico, es decir que el 33 % del ácido fórmico se había descompuesto.



Ejemplo comparativo 2

Se adicionaron con 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado 200 g del ácido acético industrial descrito en el Ejemplo comparativo 1, y se calentaron durante 220 minutos a 118°C. A continuación, pudo todavía demostrarse en la solución de la reacción un 0,4 % de ácido fórmico.

Ejemplo 1

Se calentaron a 118°C. 200 g del ácido acético industrial descrito en el Ejemplo comparativo 1 y, a continuación, se adicionaron con 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado y 3,3 g de anhídrido acético. En este ensayo, el desarrollo de gas era claramente más rápido que en el Ejemplo comparativo 1. Después de un tiempo de reacción de 45 minutos, el contenido de ácido fórmico del ácido acético industrial era todavía de un 0,002 % solamente, es decir que el 99,7 % del ácido fórmico había sido eliminado.

Ejemplo 2

Como catalizador heterogéneo ácido se empleó una resina de poliestireno-divinilbenceno macrorreticular con grupos de ácido sulfónico en forma  $H^+$ , de un diámetro de poros de 200-1300 Å, de una superficie específica de 60 m<sup>2</sup> por gramo y de un tamaño de gránulos de 0,3 - 1,2 mm. La capacidad máxima de la resina de intercambio era de 2,9 val/1. Para la conducción continua de la reacción, se empleó un tubo de reacción con envoltura, calentado a 115°C., de una longitud



de 260 mm y de un diámetro de 30 mm. El tubo estaba dividido, por placas intermedias porosas de vidrio, en 4 cámaras de una capacidad de 45 ml cada una. Las cámaras, de cada una de las cuales salía verticalmente hacia arriba un tubo de derivación  
235 de gas, fueron llenadas en total con 90 g del intercambiador de iones anteriormente descrito.

Para eliminar el ácido fórmico, se adicionaron con 23,2 g de anhídrido acético 3150 g de ácido acético industrial que contenía un 0,2 % de ácido fórmico y un 0,04 % de agua.  
240 De esta solución de reacción, se bombearon cada hora 1500 g por el tubo de reacción a través de una zona de precalentamiento calentada también a 115<sup>o</sup> C. Se obtuvieron 3169 g de ácido acético de un contenido de ácido fórmico del 0,004 %, es decir que se había transformado el 98 % del ácido fórmico.

245 Ejemplo 3

3174 g de ácido acético industrial, que, como primer producto de la preparación por destilación en una fabricación de ácido acético, contenía un 5,8 % de ácido fórmico y un 0,8 % de agua, fueron adicionados con 572 g de anhídrido  
250 acético. De esta solución de reacción, se bombearon cada hora 2700 g por el aparato descrito en el Ejemplo 2, calentado a 115<sup>o</sup> C. Se obtuvieron 3630 g de ácido acético de un contenido de ácido fórmico del 0,003 %, es decir que más del 99,9 % del ácido fórmico se había transformado.



1976

255 Ejemplo 4

Se calentaron a 140°C. 200 g de ácido propiónico de un contenido de ácido fórmico de 0,5 % y se adicionaron con 4 g de anhídrido de ácido propiónico y 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Después de un tiempo de reacción de 105 minutos, el ácido propiónico contenía un 0,002 % de ácido fórmico, es decir que se había transformado un 99,6 % del ácido fórmico.

Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 22 58 441.4 y tiene prioridad de fecha 29 de noviembre de 1972, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 49 del Convenio de la Unión de París.

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 270 1). Procedimiento para la eliminación de ácido fórmico contenido en ácidos carboxílicos que lo contienen, por transformación del ácido carboxílico con anhídridos de ácido carboxílico y/o con compuestos que forman anhídridos con ácidos carboxílicos, caracterizado por ejecutarse la reacción en presencia de catalizadores ácidos.
- 275 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por tratarse con anhídrido acético y/o ceteno el ácido acético que contiene ácido fórmico.
- 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado

mg



- 280 Por ejecutarse la reacción en presencia de resinas ácidas intercambiadores de iones en su forma  $H^+$ .
- 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la reacción a temperaturas comprendidas entre 100 $^{\circ}$  y 200 $^{\circ}$  C.
- 285 5). "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS".

Esta memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de noviembre de 1973