

434.727

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 388
=====

Int. Cl. C07C 51/46, 53/02

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO FORMICO

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad Alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

El objeto de la invención es un procedimiento para la recuperación de ácido fórmico a partir de mezclas conteniendo metilformiato, agua, metanol y ácido fórmico por destilación fraccionada en una columna.

5 De la solicitud de patente C 9713 IVb/120 ya se conoce un procedimiento en el cual se elaboran mezclas de reacción tal y como se obtienen en la hidrólisis de ésteres carboxílicos con agua y que contienen, después de establecer un equilibrio de éster, éster carboxílico, alcohol, agua y ácido
10 carboxílico, por destilación en una columna, recuperándose el ácido carboxílico. Sin embargo, el procedimiento tiene la desventaja de que se obtiene el ácido carboxílico en forma muy diluída, por ejemplo como solución acuosa al 20 a 40 % en peso. La eliminación de cantidades tan grandes de
15 agua para obtener ácidos carboxílicos más concentrados requiere mucho tiempo. Además no se pueden emplear en el procedimiento descrito las mezclas tal y como se obtienen en la hidrólisis con metilformiato. Como indica la memoria de patente británica 1 196 085, página 1, líneas 29 y sig.,
20 el ácido fórmico mismo actúa como catalizador de esterificación. Esto tiene como consecuencia que aún en ausencia de catalizadores de esterificación usuales, tales como ácidos minerales fuertes, se reesterifican en la destilación con-

siderables cantidades del ácido en detrimento del rendimiento en ácido fórmico libre.

5 El cometido técnico consistía, por lo tanto, en realizar la destilación de mezclas de hidrólisis conteniendo metilformiato, metanol, agua y ácido fórmico de tal forma que se obtenga el ácido fórmico como azeotropo con agua y manteniendo al mismo tiempo la reesterificación de ácido fórmico con metanol lo más reducida posible.

10 Se ha encontrado que ácido fórmico puede recuperarse en forma más ventajosa a partir de mezclas conteniendo metilformiato, agua, metanol y ácido fórmico por destilación fraccionada en una columna, si se introduce la mezcla de partida en la parte superior de la columna de destilación, se mantiene por encima de la entrada de la mezcla de partida una zona de 5
15 a 15 platos teóricos, en la que disminuye la concentración de ácido fórmico, se elimina en la cabeza de la columna una mezcla de agua, metanol y metilformiato, se mantiene por debajo de la entrada una zona de 10 a 25 platos teóricos, en la que aumenta la concentración de ácido fórmico en un grado
20 tal que la composición corresponda al azeotropo de ácido fórmico/agua, y se descarga el azeotropo de ácido fórmico/agua de la columna. El número de platos prácticos que corresponde al número de los teóricos viene determinado, como es

sabido, de la construcción de la columna.

El nuevo procedimiento tiene la ventaja, de que la reesterificación del ácido fórmico en la mezcla de hidrólisis empleada como sustancia de partida se reduce a un mínimo, y que el
5 ácido fórmico se obtiene como azeotropo de una concentración constante.

Como mezcla de partida se emplean mezclas conteniendo metilformiato, agua, metanol y ácido fórmico. Tales mezclas contienen, por regla general, un 35 a 70 por ciento en peso de
10 metilformiato, un 9 a 15 por ciento en peso de metanol, un 10 a 30 por ciento en peso de agua y un 11 a 21 por ciento en peso de ácido fórmico. En la industria se utilizan, preferentemente, mezclas de partida cuya composición corresponde prácticamente o exactamente a la del equilibrio de éster.

Tal mezcla contiene alrededor de un 54 por ciento en peso de
15 metilformiato, un 16 por ciento en peso de agua, un 12 por ciento en peso de metanol y un 17 por ciento en peso de ácido fórmico. Tales mezclas se obtienen por hidrólisis de metilformiato con agua en presencia de catalizadores ácidos,
20 tales como el ácido sulfúrico.

La destilación se efectúa en una sola columna. Columnas

adecuadas son, por ejemplo, columnas de platos con campana, columnas de platos perforados, columnas de relleno, columnas de platos con válvula o columnas Dual-Flow.

5 Las columnas empleadas poseen, ventajosamente, de 15 a 40, en especial de 20 a 30 platos teóricos.

10 La mezcla de partida se introduce en la parte superior de la columna, preferentemente a 7 a 10 platos teóricos por debajo de la cabeza de la columna. Por encima de la entrada se mantiene una zona de 5 a 15 platos teóricos, preferentemente, 5 a 12, especialmente 7 a 10, en la que disminuye el contenido en ácido fórmico prácticamente a cero. En la cabeza de la columna se elimina una mezcla de agua, metanol y metilformiato. La mezcla contiene, por regla general, unos 15 por ciento en peso de metanol, unos 70 por ciento en peso de metilformiato y cosa de 15 por ciento en peso de agua.

15 Por debajo de la entrada se mantiene una zona de 10 a 25, especialmente, 13 a 20 platos teóricos, en la que aumenta el contenido en ácido fórmico hasta que la mezcla haya alcanzado la composición del azeotropo de ácido fórmico/agua

20 (75 por ciento en peso de ácido fórmico y 25 por ciento en peso de agua). En el lugar de la columna donde se encuentra el azeotropo de ácido fórmico/agua y donde también termina

la zona subyacente a la entrada, se descarga dicho azeotropo, preferentemente en forma de vapor, de la columna.

Ventajosamente, no se descarga el azeotropo de ácido fórmico/agua de la suspensión en la columna sino más bien algunos
5 platos, por ejemplo 1 a 3 platos teóricos por encima de la suspensión, preferentemente en forma de vapor y como corriente lateral, mientras que las partes de elevado punto de ebullición eventualmente formados se eliminan en forma enriquecida de la suspensión.

10 Ventajosamente, se mantiene durante la destilación una relación de reflujo de 0,5 a 2 : 1. Por regla general, se destila a presión normal. Pero también es posible efectuar la destilación bajo una ligera sobrepresión (por ejemplo hasta 1 atmósfera). En la cabeza de la columna se mantienen, por
15 lo general, temperaturas de entre 80 y 90° C, mientras que la suspensión en la columna se mantiene a 105 a 115° C.

El ácido fórmico obtenido según el procedimiento de la invención puede utilizarse directamente y sin purificación ulterior como agente de conservación para forraje, o para obtener,
20 según los métodos conocidos, por ejemplo por extracción, ácido fórmico anhidro.

El procedimiento conforme a la invención se ilustrará a base de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

5 En una columna de platos con campana que marcha bajo presión normal, con 28 platos (corresponde a 20 platos teóricos), y con una eficiencia de plato de 0,71 se introducen por hora a la altura del 19^o plato (13^o plato teórico) 1 000 partes de una mezcla compuesta de un 54,6 % de metilformiato, un 11,9 % de metanol, un 16,3 % de agua y un 17,2 % de ácido fórmico. En la cabeza de la columna (80°C) se descargan por hora 742 partes del producto de destilación con un contenido de un 71,0 % en metilformiato, un 15,1 % en metanol y un 13,9 % en agua. La misma cantidad se introduce nuevamente y por hora en la cabeza de la columna como reflujo (relación de reflujo 1 : 1). El ácido fórmico se descarga de la columna entre el 2^o y 3^{er} plato. Después de condensar, se obtienen 15 225 partes de un ácido fórmico al 75,1 %. El grado de reesterificación asciende a tan sólo un 1,7 %, es decir el rendimiento en ácido fórmico, referido a la transformación, asciende a 20 un 98,3 %. A excepción del ácido fórmico, la corriente lateral descargada no contiene ningunas impurificaciones orgánicas.

Con tal de que la corriente de entrada esté libre de impurifi-

5 caciones, no se elimina ningún producto de la suspensión en la columna (112°C). En caso de que haya impurificaciones de punto de ebullición más elevado se eliminan éstas en forma enriquecida y de manera usual de la suspensión en la columna.

EJEMPLO COMPARATIVO

10 Se procede como en el ejemplo 1, pero se traslada la entrada al 11° plato (8° plato teórico). Se descargan bajo condiciones por lo demás análogas en la cabeza 801 partes/hora de un producto que se compone de un 59,6 % de metilformiato, un 11,2 % de metanol y un 16,2 % de agua. Entre el 2° y 3^{er} plato se obtienen solamente 175 partes/hora de un ácido fórmico al 74,5 %. El grado de reesterificación ascendente, por tanto, a un 22,4 %, es decir del ácido fórmico contenido en la corriente de entrada a la columna solamente se
15 obtiene un 77,5 % como ácido fórmico utilizable.

EJEMPLO 2

20 En una columna de platos perforados con 33 platos y una eficiencia de plato de 0,65 (es decir 21,5 platos teóricos) se introducen sobre el plato 19 y 20 (13° plato teórico) por hora 4 000 partes de una mezcla compuesta de 42,2 % de metilformiato, 18,4 % de metanol, 21,9 % de agua y 17,5 % de

ácido fórmico. En la cabeza de la columna (85°C) se descargan bajo una relación de reflujo de 1 : 1 por hora 3 009 partes de destilado conteniendo un 55,5 % en metilformiato, un 21,3 % en agua y un 23,2 % en metanol. El ácido fórmico se descarga en forma vaporífera entre el 3^{er} y 4^o plato en una cantidad de 90l partes/hora y una concentración de un 75,0 %. El grado de reesterificación asciende a tan sólo un 3,4 %. El ácido fórmico obtenido está libre de impurezas y puede emplearse directamente para muchos fines, entre otros como agente de conservación.

N O T A.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, bajo el No. P 24 07 157.6 de fecha 15 de febrero de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO FORMICO; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la recuperación de ácido fórmico a partir de mezclas conteniendo metilformiato, agua, metanol y ácido fórmico por destilación fraccionada en una columna, caracterizado porque se introduce la mezcla de partida en la parte superior de la columna, se mantiene una zona de 5 a 15 platos teóricos por encima de la entrada de la mezcla de partida, en la que disminuye el contenido en ácido fórmico, se elimina en la cabeza de la columna una mezcla de agua, metanol y metilformiato, se mantiene por debajo de la entrada una zona de 10 a 25 platos teóricos, en la que aumenta el contenido en ácido fórmico en un grado tal que la composición de la mezcla corresponda al azeotropo de ácido fórmico-agua, y se descarga el azeotropo de ácido fórmico/agua de la columna.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se descarga el azeotropo de ácido fórmico/agua algunos platos por encima de la suspensión de la columna y en forma de vapor.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de partida corresponde exactamente o prácticamente al equilibrio de éster.

4. Procedimiento para la recuperación de ácido fórmico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

5

Madrid,

20 MAYO 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. ROMEZ ACEBS Y MOREL
Banco Elmadot de Santa Fe de Bogotá

