



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	452287	12	A 1
21		22	FECHA DE PRESENTACION	9 OCT. 1976		

452287

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 45 730.1		11.10.75		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO FORMICO PURO.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención pura de ácido fórmico por destilación extractiva.

5 En las síntesis industriales del ácido fórmico, por ejemplo, de metanol y monóxido de carbono y ulterior hidrólisis del formiato metílico primeramente formado, se obtienen siempre soluciones acuosas con un contenido en ácido de aproximadamente un 20 hasta 50 %. Estas soluciones conducen en la elaboración destilativa a un azeotropo, de manera que el ácido fórmico no
10 se puede obtener de ellos directamente en forma anhidro o ampliamente anhidro.

Ya se conoce, en general, el separar por destilación el agua de estas soluciones con ayuda de agentes de arrastre tales como éteres, ésteres y cetonas. Estos procedimientos exigen, sin embargo, un alto gasto de energía, por lo que generalmente se da preferencia a la destilación extractiva, asimismo conocida. Aquí se extrae el ácido fórmico de la fase gaseosa acuosa mediante un agente de extracción básico alimentado en
15 contracorriente y se conduce al pié de la columna. Se obtiene una mezcla del medio de extracción y del ácido fórmico enlazado a éste en forma ligeramente salina. Al calentar esta mezcla se libera el ácido fórmico pudiéndose separar éste por destilación en forma pura.
20

Según el procedimiento de la publicación alemana
25 DOS 2 201 827 se emplea para la destilación extractiva de una mezcla acuosa que contiene principalmente ácido acético, el 1,2-di-N-morfoliletano como agente de extracción, con lo que todos los ácidos, entre ellos también el ácido fórmico, pasan hacia el pié de la columna. Sin embargo, en relación con esto
30 se señala de que el ácido fórmico posiblemente se descomponga

térmicamente y que esta desventaja se puede evitar mediante la selección de condiciones de procedimiento adecuadas. La aplicación de este procedimiento para la obtención pura de grandes cantidades de ácido fórmico, sin embargo, no se logra en forma satisfactoria, ya que para la disociación del producto de adición de ácido fórmico se precisan temperaturas en las que el ácido fórmico se descompone ya apreciablemente. Además, el 1,2-di-N-morfoliletano es sólido a temperatura normal, con lo que, especialmente en caso de averías en el servicio, se presentan dificultades técnicas de procedimiento.

La invención tenía, por lo tanto, el cometido de obtener en forma pura el ácido fórmico de sus soluciones acuosas por destilación extractiva empleando agentes de extracción más adecuados que los hasta ahora utilizados, y sin que por ello se descomponga parcialmente el ácido fórmico y sin que para ello se precise de un gasto aparativo o energético especial.

Se ha descubierto que el ácido fórmico se obtiene por destilación extractiva de sus soluciones acuosas con ayuda de un agente de extracción básico y ulterior destilación de la mezcla obtenida primeramente en el pie de la columna, si como agente de extracción se emplea N-formilmorfolina.

Este compuesto se emplea, conforme a su función, en cantidades como mínimo estequiométricas, preferentemente, sin embargo, en un exceso hasta 0,2 veces molar, referido al ácido fórmico. En el modo de trabajo continuo que entra casi exclusivamente en consideración en la industria, en el cual el agente de extracción se lleva en circuito, depende esta cantidad, como se puede calcular sin dificultad, del rendimiento y de las condiciones aparativas de la instalación, siendo ventajoso que por mol de ácido fórmico en la fase gaseosa estén disponibles

1 hasta 1,2 moles de agente de extracción.

5 En esta forma de ejecución se procede por lo general evaporando el ácido fórmico acuoso a 50 hasta 110°C y 50 hasta 760, preferentemente 100 hasta 200 Torr y conduciendo estos vapores al centro o a la zona inferior de la columna de extracción. Desde arriba se introduce en contracorriente el agente de extracción, que recoge el ácido fórmico y llega junto con éste al pié de la columna (80 hasta 125°C). También se puede evaporar el ácido fórmico acuoso en la columna de extracción. El agua, 10 que sale por la cabeza de la columna, contiene sólo reducidas cantidades de sustancia orgánica y se puede, por lo tanto, elaborar en la forma usual. El agente de extracción y el ácido fórmico a él ligado se conducen a la zona central de una segunda columna, de donde el ácido fórmico puro se extrae a 15 45 hasta 50°C (temperatura de cabeza) y 55 hasta 65 Torr por la cabeza de la misma, mientras el agente de extracción que queda como producto del pié de la columna se retorna de nuevo a la primera columna. Como columnas de extracción son preferentemente adecuadas las columnas de fondos de campana con 15 a 30 pisos prácticos (alimentación del ácido fórmico acuoso aproximadamente a la 20 altura del 4º a 6º piso práctico), mientras para la destilación pura del ácido fórmico, debido a la volaticidad relativamente difícil del agente de extracción, es suficiente una columna de cuerpos de relleno corta.

25 Con excepción de la medida de la presente invención el procedimiento se puede realizar en forma en sí conocida, por lo que éste no necesita de explicaciones más detalladas. Si el agente de extracción se enriquece en el transcurso del tiempo con impurezas de alto punto de ebullición, entonces se 30 purifica éste convenientemente por destilación.

Una destilación de éstas se puede incorporar también en el circuito.

5 Como han demostrado varias series de ensayo, se precisa para la expulsión de un 90 % de ácido fórmico ligado al agente de extracción un calentamiento a 160°C , empleándose para
ello el 1,2-di-N-morfoliletano, pero sólo una temperatura de 150°C en el caso del agente de extracción según la presente invención. Contrario a los procedimientos conocidos, no se presentan pérdidas dignas de mención en ácido fórmico debido a des-
10 composición, e independientemente de esto, también las necesidades de energía son más reducidas.

Ejemplo

En una instalación de ensayo, compuesta esencialmente de una columna de pisos de campana con 25 pisos de campana.
15 (diámetro 6 cm, altura 1,5 m) y una columna de expulsión de 0,5 m de altura, llenada con anillos "Raschig" se elaboran por hora 225 g de una solución de ácido fórmico acuosa al 75 %, sirviendo como agente de extracción 515 g/h de N-formilmorfolina (corresponden 1,17 moles de agente de extracción por mol de ácido fórmico). La temperatura asciende en el pie de la columna
20 a 115°C ; la alimentación de la solución se efectuó a la altura del 6º piso, contado desde abajo.

El agua se separó prácticamente en forma cuantitativa y libre de sustancias orgánicas, mientras la mezcla de N-formilmorfolina/ácido fórmico se alimentó a la columna de expulsión,
25 donde a 150°C y 60 Torr se descompuso en sus componentes. El rendimiento en ácido fórmico al 99 % asciende a un 99,5 %.

En igual forma se deshidrató un ácido fórmico al 50 %.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de ácido fórmico puro a partir de sus disoluciones acuosas, caracterizado porque comprende evaporar el ácido acuoso, introducir los vapores en el pié o a media altura de una columna de extracción, extraer dichos vapores de ácido fórmico con N-formilmorfolina líquida a contracorriente y, finalmente, destilar el ácido fórmico de la fase extracto líquida formada por el ácido fórmico y la N-formilmorfolina.

10 2.- Procedimiento para la obtención de ácido fórmico puro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 DIC. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. ROCA Y ARDO Y POZ
Por el Encargado J. Suarez Diez