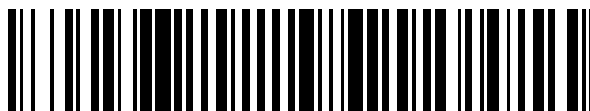


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 866**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/41** (2006.01)

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 53/06** (2006.01)

**A23K 1/16** (2006.01)

**A23K 1/175** (2006.01)

**A23K 1/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2006 E 06830839 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 1973865**

54 Título: **Producción de diformiato sódico**

30 Prioridad:

**29.12.2005 DE 102005062931**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.05.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67067 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**HAUK, ALEXANDER;  
GROPP, STEFAN;  
LOHMANN, ANNA VALESKA y  
HEINZ, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 402 866 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

## Producción de diformiato sódico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una preparación sólida de diformiato sódico que tiene un alto contenido de ácido fórmico.

## 5 Descripción

Los formiatos ácidos tienen una actividad antimicrobiana y se utilizan, por ejemplo, para conservar y para acidificar materiales animales, por ejemplo grasas, productos agrícolas o carne, para tratar residuos biológicos o como un aditivo para nutrición animal.

10 En el campo de la nutrición animal, como compuestos de sodio, generalmente se hace uso bien de mezclas de diformiato sódico con hidrogenoformiato sódico o bien el último solo, véanse, p. ej., WO 96/35337 y WO 04/57977. WO 96/35337, por otra parte, presenta el uso de diformiato sódico, no aportándose instrucciones específicas sobre la producción de este compuesto.

15 Generalmente, para la utilización de hidrogenoformiatos, es deseable un contenido de aniones formiato tan alto como sea posible como uno de los constituyentes activos. Desde el punto de vista económico, es ventajoso, en particular si este contenido incrementado de aniones formiato está acompañado por una fracción de ácido fórmico tan alta como sea posible, ya que esto ofrece simultáneamente la actividad de acidificación. Desde estos puntos de vista, es particularmente conveniente la utilización de formiato sódico acidificado mediante ácido fórmico (en lo sucesivo también denominado en la presente memoria diformiato sódico), ya que, en este caso, en comparación con el hidrogenotetraformiato sódico, y también en comparación con el formiato potásico acidificado mediante ácido fórmico (en lo sucesivo también denominado en la presente memoria diformiato potásico), en cada caso está presente un contenido teórico superior, tanto en los iones formiato como en el ácido fórmico. Aunque ambos valores son algo más convenientes en el caso del diformiato amónico, este es un compuesto muy inestable.

20 Los formiatos ácidos y su producción se conocen como tales desde hace mucho tiempo, p. ej. en Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [manual de química inorgánica de Gmelin], 8ª edición, Número 21, páginas 816 a 819, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1928, y también el Número 22, páginas 919 a 921, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1937. Se dice en estas citas que los formiatos ácidos diformiato potásico y diformiato sódico se pueden obtener en principio disolviendo formiato potásico o formiato sódico en ácido fórmico y posteriormente enfriando. Además del diformiato sódico, existe la forma cristalina más estable hidrogenotetraformiato trisódico. Sin embargo, se hace referencia al hecho de que especialmente el diformiato sódico es accesible solo con dificultad en forma seca cristalina y, por otra parte, es relativamente inestable. Las afirmaciones del manual de Gmelin solo permiten la conclusión de que los productos descritos allí no eran diformiato sódico puro.

25 La patente alemana DE 424017 (de 01,14,1926) enseña la producción de formiatos sódicos acidificados mediante ácido fórmico que tienen diversos contenidos de ácido introduciendo formiato sódico en ácido fórmico acuoso. Los cristales resultantes se obtienen enfriando la solución hasta temperatura ambiente. Dependiendo del contenido de agua del ácido fórmico, además del hidrogenoformiato trisódico y las mezclas de hidrogenoformiato trisódico con diformiato sódico, también se presenta que el diformiato sódico es accesible. Se dice que el último se obtiene mediante el procedimiento de DE 424017 cuando el ácido fórmico utilizado tiene un contenido de más de 50%, p. ej. 80%, como en el Ejemplo 2.

35 Los experimentos de los propios inventores, sin embargo, encontraron que, bajo las condiciones especificadas en DE 424017, el diformiato sódico no se puede obtener en forma cristalina pura. Por el contrario, en este procedimiento se obtiene una mezcla con hidrogenoformiato trisódico, cuyo contenido de ácido fórmico está muy por debajo del valor teórico esperado para diformiato sódico puro de 40,36% en peso, basado en el peso seco total.

40 EP 0 824 511 B1 describe un procedimiento para producir productos que comprenden disales de ácido fórmico. En este procedimiento, ciertos formiatos, hidróxidos o (bi)carbonatos de metal alcalino o amonio, o amoníaco, se mezclan a de 40°C a 100°C con ácido fórmico que tiene un contenido de al menos 50%. A continuación, la mezcla se enfría y las disales se obtienen mediante filtración. Aunque se explica a modo de ejemplo la producción de formiato potásico acidificado mediante ácido fórmico y también mezclas de formiato sódico acidificado mediante ácido fórmico con hidrogenotetraformiato trisódico, en contraste, no se enseña la producción de diformiato sódico sólido puro. Por ejemplo, esto se debe a que las temperaturas y los límites de concentración especificados para las soluciones (acuosas) de formiato potásico y sódico que se van a utilizar para el procedimiento solo permiten la producción de diformiato potásico, ya que las soluciones (acuosas) de formiato sódico, debido a su límite de solubilidad inferior, en comparación con el formiato potásico, no se pueden producir en las concentraciones especificadas. Por lo tanto, aunque se obtiene diformiato potásico, el diformiato sódico está presente exclusivamente en una mezcla con hidrogenotetraformiato trisódico.

Por otra parte, EP 0 824 511 B1 describe un método de procesamiento en el que las aguas madres obtenidas después de la cristalización se neutralizan completamente ( $\text{pH} = 9$  a  $10$ ) y se concentran hasta un contenido de formiato de  $70$  a  $80\%$ , y en el que la solución de formiato resultante se recircula a la solución de partida utilizada para la cristalización. A fin de poder emplear este procedimiento explicado en EP 0 824 511 B1 a modo de ejemplo basándose en la producción de diformiato potásico para producir diformiato sódico, la solución de formiato sódico que se va a concentrar tendría que manejarse a temperaturas comparativamente altas. Por ejemplo, una solución de formiato sódico al  $70\%$  en peso solo se puede obtener a una temperatura de aproximadamente  $135^\circ\text{C}$ , y una solución de formiato sódico al  $80\%$  en peso solo a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$ . Tales temperaturas requieren mucho gasto en el calentamiento de los aparatos utilizados, por ejemplo tubos y válvulas. Si, después de la concentración, una solución de formiato sódico al  $80\%$  en peso se recircula y se mezcla, p. ej., con una solución de ácido fórmico al  $85\%$  en peso, la solución resultante, debido a su alta concentración de agua, solo se puede cristalizar industrialmente con mucho desembolso. La temperatura de cristalización de tal solución está por debajo de  $20^\circ\text{C}$ , de modo que generalmente es necesaria una unidad de refrigeración que requiere desembolso en costes de energía y costes de capital. Por otra parte, en la neutralización de todas las aguas madres según el procedimiento descrito en EP 0 824 511 B1, se produce demasiado formiato sódico, de modo que, cuando se considera el equilibrio local, se debe expulsar una fracción en exceso. Esto no se puede evitar aunque se utilice una solución de ácido fórmico mucho más concentrada.

WO 2006/108652 (= solicitud alemana previa DE 10 2005 017 089.7) describe por primera vez un procedimiento para producir diformiato sódico sólido que tiene un contenido de ácido fórmico de al menos  $35\%$  en peso en forma estable y seca pura.

Además, WO 2006/117187 (solicitud alemana previa DE 10 2005 020 890.8) describe un procedimiento para producir tal diformiato sódico sólido en el que se minimiza la cantidad resultante de formiato sódico en exceso. Aunque este procedimiento permite la utilización eficaz de las aguas madres resultantes mediante la recirculación esencialmente completa al procedimiento, se requiere la expulsión de agua en exceso por medio de una concentración costosa de las aguas madres parcialmente neutralizadas.

Una estabilidad adecuada de formiato sódico acidificado mediante ácido fórmico en forma sólida es de particular importancia no solo con respecto al manejo y la duración de almacenamiento, sino también con respecto a la producción. En particular, no es deseable la liberación que se produce hasta un punto relativamente grande del ácido fórmico presente en el formiato sódico ácido, debido a su acción corrosiva.

En el campo de la nutrición animal, el diformiato sódico ofrece la ventaja de que el elemento traza sodio no se necesita añadir separadamente en la forma de  $\text{NaCl}$  como es habitual de otro modo, sino que ya representa una fuente de sodio como tal. Debido al alto contenido de ácido fórmico en el diformiato sódico, p. ej. en comparación con el hidrogenotetraformiato trisódico, el contenido de iones sodio está limitado. Es deseable un contenido bajo o limitado de cationes, p. ej. incluyendo iones potasio, hasta el punto de que lo último, en particular en el caso de los animales monogástricos y especialmente en el caso de las aves de corral, puede conducir a una toma de líquido incrementada (bebida incrementada) y así a una dilución de las excreciones de los animales, es decir puede desarrollar actividad diurética.

El objetivo subyacente a la presente invención era proporcionar un procedimiento simple y poco costoso para producir una preparación sólida de diformiato sódico que consistiera esencialmente en diformiato sódico y estuviera preferiblemente en un forma tan estable, seca y pura como fuera posible, procedimiento que evite los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente. En particular, se debe permitir la recirculación de las aguas madres al procedimiento de producción de tal modo que no se requiera una etapa de concentración o secado separada para la expulsión del agua en exceso y/o sin producción excesiva de formiato sódico. Por otra parte, el procedimiento de la invención debe permitir la producción de una preparación tal que tenga un alto contenido de ácido fórmico y en la que el diformiato sódico esté presente con alta pureza y además en forma comparativamente estable y seca, de modo que el procedimiento sea aplicable en el contexto de una producción industrial, en particular a temperaturas comparativamente bajas.

Este objetivo se ha conseguido sorprendentemente al separar por cristalización el compuesto buscado de una mezcla de formiato sódico con un exceso molar de más de una vez y media de ácido fórmico mientras se mantiene una relación molar de ácido fórmico a agua de al menos  $1,1:1$ , alimentando las aguas madres al menos en parte a un aparato de destilación (DV) y obteniendo la solución que se va a cristalizar en el o aguas abajo del aparato de destilación (DV), solamente expulsándose el agua en exceso mediante la retirada desde el aparato de destilación (DV).

Por lo tanto, la presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento para producir una preparación sólida de diformiato sódico que tiene un contenido de ácido fórmico de al menos  $35\%$  en peso basado en el peso total de la preparación de diformiato sódico, en el que, a temperatura elevada, se produce una solución acuosa (E) que comprende formiato sódico y ácido fórmico en una relación molar de  $\text{HCOOH:HCOONa}$  de más de  $1,5:1$  y que tiene una relación molar de  $\text{HCOOH:H}_2\text{O}$  de al menos  $1,1:1$ , la solución acuosa (E) se lleva hasta cristalización para

obtener una fase sólida (F) y unas aguas madres (G), y la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), (en donde la solución acuosa (E) se prepara según las etapas (i) a (iv)),

(i) alimentándose las aguas madres (G), en total o parcialmente, a un aparato de destilación (DV);

5 (ii) mezclándose las aguas madres (G) en el aparato de destilación (DV) con una base que comprende sodio (A) para obtener una mezcla (B) que comprende formiato sódico y ácido fórmico;

(iii) mezclando la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) con ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E); y

(iv) expulsándose esencialmente el agua (C) en exceso solo mediante la extracción desde el aparato de destilación (DV).

10 El experto apreciará fácilmente que a fin de llevar a cabo el procedimiento de la invención, la etapas (i) a (iv) no se necesitan seguir necesariamente en un orden cronológico. Por el contrario, dos o más de las etapas (i) a (iv) también se pueden llevar a cabo simultáneamente, particularmente en el caso en el que el procedimiento de la invención se haga funcionar continuamente. Así, como la etapa (iv) está localmente conectada explícitamente con el aparato de destilación (DV), la etapa (iv) habitualmente se llevará a cabo, p. ej., simultáneamente con la etapa (ii) o  
15 directamente después de que se haya realizado la etapa (ii). De ahí que la etapa (iv) se pueda llevar a cabo particularmente antes de que se lleve a cabo la etapa (iii).

El procedimiento de la invención permite, de un modo económico, con un gasto en aparatos minimizado, la producción simple y poco costosa de una preparación sólida de diformiato sódico que sea tan estable como sea posible, a escala industrial. En particular, sorprendentemente, a pesar de la alta carga de sal al hacer funcionar el  
20 aparato de destilación (DV) con mantenimiento de los parámetros de producción de la invención, se evitan sustancialmente los depósitos sólidos y las incrustaciones. Una ventaja adicional es el bajo contenido de agua que se puede fijar de un modo simple en la solución acuosa (E) que se lleva hasta cristalización. Al cristalizar el diformiato sódico con bajos contenidos de agua, p. ej. con menos de 10% en peso, basado en la solución acuosa (E), se pueden alcanzar temperaturas de cristalización elevadas y también rendimientos elevados a una temperatura final fijada.  
25

Las preparaciones de diformiato sódico de la invención se obtienen normalmente preparando la solución acuosa (E) en un estadio de cristalización (KS), solución acuosa (E) que comprende esencialmente formiato sódico, ácido fórmico y agua en las relaciones descritas anteriormente, en particular como constituyentes únicos. En el estadio de cristalización (KS), la fase sólida (F) se cristaliza en la solución acuosa (E), obteniéndose una suspensión acuosa (S)  
30 que comprende las aguas madres (G) y la fase sólida (F). La fase sólida (F) y las aguas madres (G) de la suspensión (S) se separan a continuación entre sí en un estadio de separación (TS) por medio de una separación de fases sólido-líquido convencional. Las preparaciones de diformiato sódico de la invención se obtienen de este modo, generalmente aguas abajo de una etapa de secado.

La solución acuosa (E) tiene una composición específica que se especifica anteriormente, es decir comprende esencialmente formiato sódico, ácido fórmico y agua en las relaciones descritas anteriormente. Sin embargo, con el propósito de la presente invención, se debe apreciar que, aunque la solución acuosa (E) puede comprender ya formiato sódico, ácido fórmico y agua en las relaciones descritas anteriormente, no obstante, la composición de la  
35 solución acuosa (E) puede variar durante el procedimiento de la invención dentro de dichas relaciones descritas anteriormente, también denominándose la mezcla de reacción resultante solución acuosa (E). En particular, esto se puede aplicar en etapas del procedimiento en las que se retira agua del sistema de reacción y/o en las que una subcantidad (G\*) extraída de las aguas madres (G) se recicla al sistema de reacción, más particularmente a la solución acuosa (E) obtenida de la etapa (iii).  
40

El ácido fórmico utilizado está disponible comercialmente y se puede utilizar como tal sin pretratamiento. Habitualmente, se hace uso de una solución acuosa de ácido fórmico que tiene un contenido de ácido fórmico de al menos 74% en peso, en particular al menos 80% en peso, o preferiblemente un ácido fórmico concentrado. Se entiende por un experto en la técnica que un ácido fórmico concentrado significa una solución de ácido fórmico que  
45 tiene un contenido de ácido fórmico de 94% en peso o más, es decir que tiene un contenido de agua residual de menos de 6% en peso, en cada caso basado en el peso total de la solución de ácido fórmico. Ácido fórmico acuoso indica una solución de ácido fórmico en agua que tiene un contenido de ácido fórmico de menos de 94% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa de ácido fórmico. La solución acuosa de ácido fórmico utilizada tiene preferiblemente una concentración de al menos 80% en peso, de forma particularmente preferible al menos 85% en peso, y de forma muy particularmente preferible al menos 90% en peso. En particular, se hace uso de ácido fórmico concentrado que tiene un contenido de ácido fórmico de al menos 94% en peso. La concentración del ácido fórmico o la solución de ácido fórmico, en particular, puede no superar 99% en peso, y está preferiblemente en el intervalo  
50 de 80 a 99% en peso, de forma particularmente preferible en el intervalo de 85 a 99% en peso, y de forma muy  
55

particularmente preferible en el intervalo de 94 a 98% en peso.

Generalmente, el ácido fórmico (D) alimentado en la etapa (iii) tiene un contenido de agua tal que la solución acuosa (E) resultante tiene un contenido de agua de como mucho 25% en peso, en particular como mucho 20% en peso, y especialmente como mucho 15% en peso, en cada caso basado en el peso total de la solución acuosa (E).  
 5 Frecuentemente, el contenido de agua del ácido fórmico (D) es tal que la solución acuosa (E) resultante tiene un contenido de agua en el intervalo de 1 a 25% en peso, en particular en el intervalo de 3 a 20% en peso, y especialmente en el intervalo de 5 a 15% en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (B).

El formiato sódico requerido para preparar la solución acuosa (E) se introduce en primer lugar a través de las aguas madres (G), y si es apropiado (G\*), recirculadas en el procedimiento de producción. Si se desea, una subcantidad (G\*), p. ej. en el intervalo de 10 a 90% en peso, y en particular en el intervalo de 20 a 80% en peso, basado en el peso total de las aguas madres (G), se puede extraer de las aguas madres (G) aguas abajo de la retirada de la fase sólida (F). Preferiblemente, la cantidad de la subcantidad (G\*) extraída no superará 75% en peso, más preferiblemente no superará 50% en peso, y en particular será menor de 30% en peso, p. ej. en el intervalo de 5 a 75% en peso, en particular en el intervalo de 5 a 50% en peso, más particularmente en el intervalo de 5 a 30% en peso basado, en cada caso, en el peso total de las aguas madres (G).  
 10  
 15

La subcantidad (G\*) extraída, en total o parcialmente, se puede utilizar en la producción de la solución acuosa (E), p. ej. alimentándola al estadio de cristalización (KS), si es apropiado después de mezclar con la corriente (E), respectivamente, extraída del aparato de destilación (DV), véase la fig. 3. En una realización, la subcantidad (G\*) extraída se utiliza en total en la producción de la solución acuosa (E). En otra realización, la subcantidad (G\*) extraída se utiliza parcialmente en la producción de la solución acuosa (E). La cantidad de la subcantidad (G\*) extraída que se utiliza parcialmente en la producción de la solución acuosa (E) puede estar, p. ej., en el intervalo de 1 a 99% en peso, y en particular en el intervalo de 5 a 95% en peso, basado en cada caso en el peso total de la subcantidad (G\*) extraída.  
 20

En una realización preferida, la subcantidad (G\*) se utiliza parcialmente en la producción de la solución acuosa (E), mientras que la parte restante (J) de la subcantidad (G\*) se puede purgar o se puede utilizar en la producción de una base que comprende sodio (A), tal como formiato sódico, véase la fig. 3. En este caso, la cantidad de la parte restante (J) de la subcantidad (G\*) puede estar, p. ej., en el intervalo de 1 a 99% en peso, y en particular en el intervalo de 5 a 95% en peso, basado en cada caso en el peso total de la subcantidad (G\*) extraída.  
 25

En otra realización preferida, una subcantidad (G\*) se recoge de las aguas madres (G) de modo que, junto con la cantidad restante de aguas madres (G), se recircule al aparato de destilación (DV) tanto ácido fórmico que, por medio de neutralización mediante la base que comprende sodio (A), de nuevo, se prepare tal cantidad de formiato sódico como la que se expulsaba previamente del procedimiento mediante la corriente (F) en forma de diformiato sódico.  
 30

La fracción de formiato sódico requerida adicionalmente se puede preparar mediante la neutralización parcial o sustancialmente completa del ácido fórmico presente en las aguas madres (G) recirculadas, y/o se puede alimentar directamente al aparato de destilación (DV). En el primer caso, la base que comprende sodio (A) utilizada para la neutralización se selecciona de hidróxido sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, alcanosatos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sódicos, tales como metanolato, etanolato, propanolato, butanolato, pentanolato y hexanolato sódico, y mezclas de los mismos. En el último caso, se utiliza formiato sódico como base que comprende sodio (A). Preferiblemente, la base (A) se selecciona de formiato sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico y una mezcla de los mismos, de forma particularmente preferible de formiato sódico e hidróxido sódico. Mezclando la base que comprende sodio (A) y las aguas madres (G) en la etapa (ii), se obtiene la mezcla (B) que comprende formiato sódico y ácido fórmico.  
 35  
 40

La base que comprende sodio (A) se puede alimentar al aparato de destilación (DV) en la etapa (ii) en la forma de, p. ej., una solución o suspensión acuosa, o también como un sólido. Se da preferencia a la alimentación en la forma de una solución o suspensión acuosa. Para esto, se puede hacer uso de, p. ej., una solución de hidróxido sódico del 30 al 60% en peso, una solución de carbonato sódico del 30 al 60% en peso, o una mezcla de las mismas, o una solución de formiato sódico del 30 al 60% en peso. Generalmente, la solución o suspensión acuosa que comprende la base que comprende sodio (A) tiene un contenido de agua en el intervalo de 10 a 80% en peso, en particular en el intervalo de 20 a 70% en peso, y especialmente en el intervalo de 30 a 60% en peso, en cada caso basado en el peso total de la solución o suspensión acuosa.  
 45  
 50

En una realización preferida, como base que comprende sodio (A), se hace uso de NaOH en la forma de una solución acuosa de hidróxido sódico que tiene un contenido de NaOH en el intervalo de 20 a 90% en peso, de forma particularmente preferible en el intervalo de 30 a 80% en peso, y de forma muy particularmente preferible en el intervalo de 40 a 70% en peso, en cada caso basado en el peso total de la solución acuosa de hidróxido sódico.

En una realización preferida adicional, como base que comprende sodio (A), se hace uso de formiato sódico en la

forma de una solución o suspensión acuosa que comprende formiato sódico en una cantidad en el intervalo de 20 a 90% en peso, de forma particularmente preferible en el intervalo de 30 a 80% en peso, y de forma muy particularmente preferible en el intervalo de 40 a 70% en peso, basado en el peso total de la solución o suspensión de formiato sódico.

- 5 El formiato sódico utilizado como base que comprende sodio (A) puede ser, p. ej., formiato sódico industrial. El formiato sódico obtenido en la producción de polioles como producto residual también es adecuado para la utilización en la presente invención. En este caso, si es apropiado, se requiere una expulsión parcial de aguas madres, ya que en la síntesis de polioles también se obtienen componentes orgánicos de alto punto de ebullición. Asimismo, es posible producir el formiato sódico que se va a utilizar, p. ej., haciendo reaccionar hidróxido, carbonato o hidrogenocarbonato sódico con ácido fórmico, haciendo reaccionar monóxido de carbono con hidróxido sódico líquido o haciendo reaccionar formiato de metilo con hidróxido sódico. En el caso de esta variante, puede seguirse un procedimiento, p. ej., tal que NaOH sólido o una solución acuosa concentrada del mismo, si es apropiado con enfriamiento y/o remoción, se disuelva en el ácido fórmico preferiblemente concentrado. El formiato sódico se puede cristalizar en este caso mediante reducción de la temperatura y/o disminución del contenido de agua de la mezcla mediante procedimientos normales conocidos por los expertos en la técnica, p. ej. evaporación, extracción, destilación y similares, o la solución o suspensión de formiato sódico recientemente elaborada o, si es apropiado, temporalmente almacenada se está utilizando como tal. Las condiciones de cristalización para el formiato sódico son conocidas por los expertos en la técnica y se describen, p. ej., en Zagidullin, S. K., et ál., "Investigation of Supersaturations in the Sodium Formate - Water System to Optimize Cristalización", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 69 (1996), 5, 669-672. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo cristalización con evaporación o cristalización con enfriamiento utilizando enfriamiento de las paredes o enfriamiento evaporativo. Se ha apreciado que a bajas temperaturas, p. ej. a menos de 30°C, particularmente menos de 20°C, pueden cristalizar formas de hidrato del formiato sódico que comprenden más de una molécula de H<sub>2</sub>O unida como agua de cristalización por unidad de formiato sódico. Generalmente, esto no es deseable y por lo tanto se debe evitar mediante cristalización a temperaturas superiores.

- Generalmente, se hace uso de un formiato sódico cuyo contenido de HCOONa es al menos 97% en peso, basado en el peso total de la fuente de formiato sódico utilizada. Preferiblemente, se hace uso de un formiato sódico que comprende menos de 0,1% en peso, y en particular menos de 0,05% en peso, en cada caso basado en el peso total de la fuente de formiato sódico utilizada, de iones potasio. Si ya no hay aguas madres disponibles, como es el caso, p. ej., antes de la primera ejecución del procedimiento, las susodichas fuentes de formiato sódico sirven en primer lugar como única fuente de formiato sódico hasta que están disponibles las aguas madres (G) o (G\*).

- Ha resultado ser ventajoso mezclar las aguas madres (G) en la etapa (ii) con una cantidad de solución o suspensión acuosa que comprende la base que comprende sodio (A) de modo que la mezcla (B) resultante tenga un contenido de agua de como mucho 20% en peso, en particular como mucho 15% en peso, y especialmente como mucho 12% en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (B). Frecuentemente, se hace uso de la solución o suspensión acuosa que comprende la base que comprende sodio (A) en una cantidad tal que el contenido de agua de la mezcla (B) resultante esté en el intervalo de 1 a 20% en peso, en particular en el intervalo de 3 a 15% en peso, y especialmente en el intervalo de 5 a 12% en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (B).

- Además, ha resultado ser ventajoso mezclar, en la etapa (ii), las aguas madres (G) con una cantidad de la base que comprende sodio (A) tal que la relación molar de HCOOH:HCOONa en la mezcla (B) resultante esté en el intervalo de 1:1 a 2:1, y en particular en el intervalo de 1,2:1 a 1,8:1.

Generalmente, en las etapas (i) y (ii), la relación en peso de la solución o suspensión acuosa que comprende la base que comprende sodio (A) a las aguas madres (G) que se alimentan en cada caso al aparato de destilación (DV) está en el intervalo de 2:1 a 1:6, y en particular en el intervalo de 1:1 a 1:3.

- 45 Según la invención, en la etapa (iii), la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) se mezcla con ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E). En relación con esto, el ácido fórmico (D) se puede añadir a la mezcla (B) bien directamente en el aparato de destilación (DV) o bien después de la extracción de la mezcla (B) del aparato de destilación (DV). En el último caso, el ácido fórmico (D) se puede añadir antes o después de que la mezcla (B) se haya alimentado al estadio de cristalización (KS). Es obvio para un experto en la técnica que en este caso también es posible añadir la mezcla (B) al ácido fórmico (D) que está presente. Mezclando el ácido fórmico (D) y la mezcla (B) se obtiene así la solución acuosa (E) bien en el aparato de destilación (DV), después de la extracción de la mezcla (B) del aparato de destilación (DV) y antes de la alimentación de la misma al estadio de cristalización (KS), o bien en primer lugar en el estadio de cristalización (KS).

- Las corrientes de materiales respectivas se fijan preferiblemente de tal modo que la solución acuosa (E) comprenda ácido fórmico en una cantidad de al menos 1,6 moles, de forma particularmente preferible al menos 1,7 moles, y de forma muy particularmente preferible al menos 1,8 moles, de HCOOH por mol de HCOONa. Preferiblemente, la relación molar de HCOOH:HCOONa en la solución acuosa (E) está en el intervalo de 1,6:1 a 3:1, de forma particularmente preferible en el intervalo de 1,7:1 a 2,5:1, y de forma muy particularmente preferible en el intervalo

de 1,8:1 to 2,3:1.

Las corrientes de materiales respectivas, además, se fijan preferiblemente de tal modo que la relación molar de HCOOH:H<sub>2</sub>O en la solución acuosa (E) sea al menos 1,5:1, y de forma particularmente preferible al menos 1,8:1; de forma muy particularmente preferible, está en el intervalo de 1,5:1 a 10:1, y en particular en el intervalo de 1,8:1 a 6,1:1.

El aparato de destilación (DV) utilizado en el procedimiento de la invención es preferiblemente una columna de destilación seleccionada de columnas de platos, columnas que tienen partes internas fijas, columnas de relleno aleatorio y columnas de relleno ordenado. Preferiblemente, se hace uso de una columna de platos, p. ej. una columna de platos de campana burbujeadora. Si en el aparato de destilación (DV) se lleva a cabo una destilación reactiva, p. ej. cuando se usan bases que comprenden sodio (A) tales como hidróxido sódico, carbonato sódico o hidrogenocarbonato sódico, entonces preferiblemente se hace uso de platos con tiempo de retención, p. ej. platos de Thormann. De forma particularmente preferible, se hace uso de una columna de platos, en particular una columna de platos de campana burbujeadora que tiene un número de platos en el intervalo de 10 a 40, y en particular en el intervalo de 20 a 30.

La relación de reflujo en el aparato de destilación (DV), en particular en la columna de destilación, y especialmente en la columna de platos, se fija en particular hasta un valor en el intervalo de 0 a 5. Normalmente, la presión en el aparato de destilación (DV) estará en el intervalo de 100 a 1.500 mbar, y en particular en el intervalo de 200 a 1.000 mbar. Generalmente, la temperatura en el aparato de destilación (DV) está en el intervalo de 60 a 200°C. En particular, la temperatura en el aparato de destilación (DV) está en el intervalo de 60 a 160°C; una temperatura de 160°C generalmente solo se superará en el fondo. En particular, especialmente cuando el ácido fórmico (D) también se está alimentando al aparato de destilación (DV) o a la columna de destilación, la temperatura que se establece en el fondo del aparato de destilación (DV) o la columna de destilación es de importancia. La última está frecuentemente en el intervalo de 80 a 200°C, en particular en el intervalo de 95 a 140°C, y especialmente en el intervalo de 100 a 135°C.

El procedimiento del proceso de la invención se describe posteriormente en la presente memoria a modo de ejemplo utilizando una columna de platos, p. ej. una columna de platos de campana burbujeadora, que tiene un número de platos en el intervalo de 20 a 30. Por supuesto, para un experto en la técnica, el procedimiento ilustrado de este modo se puede aplicar a otros tipos de aparatos de destilación (DV), en particular otros tipos de columnas de destilación. Las adaptaciones requeridas para esto, si es apropiado de los parámetros del procedimiento individuales, pueden ser determinadas por un experto en la técnica sin problemas basándose en su conocimiento especializado y/o mediante experimentos corrientes.

Generalmente, se sigue un procedimiento tal que, en la etapa (i), las aguas madres (G) se alimenten en la región inferior, p. ej. en el tercio inferior, o el cuarto inferior, del aparato de destilación (DV). Ha resultado ventajoso en este caso alimentar las aguas madres (G) aproximadamente en la región de los 8 platos inferiores, p. ej. en la región entre el fondo y el séptimo plato.

Habitualmente, en la etapa (ii), la base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta de la columna de destilación (DV). Ha resultado ventajoso alimentar la base que comprende sodio (A) aproximadamente en la región de los 4 platos superiores, p. ej. en la región del plato más alto. Mezclar la base que comprende sodio (A) y las aguas madres (G) en la etapa (ii) produce la mezcla que comprende formiato sódico y ácido fórmico (B) en la columna de destilación (DV).

Según la invención, no se requiere agua (C) para producir la solución acuosa (E), es decir, el agua en exceso se expulsa esencialmente solo mediante la extracción desde la columna de destilación (DV) (etapa (iv)). Pequeñas cantidades de agua que se pueden adherir a la fase sólida (F) obtenida en el estadio de separación (TS) se expulsan del procedimiento junto con la última. Ha resultado ventajoso, en la etapa (iv), expulsar el agua (C) en la parte alta de la columna de destilación (DV), en particular en la región de los 3 platos superiores, p. ej. en la región del plato más alto o por encima. Generalmente, el agua (C) se expulsa por encima de la alimentación de la base que comprende sodio (A). El agua (C) así descargada comprende, si es apropiado, pequeñas fracciones de ácido fórmico. Generalmente, estas solo están presentes como trazas en el agua (C) descargada, p. ej. en una cantidad de no más de 0,5% en peso, y en particular no más de 0,25% en peso, basado en el peso total de la descarga (C).

Según se describe anteriormente, en la etapa (iii), el ácido fórmico (D) se puede añadir a la mezcla (B) bien directamente en la columna de destilación (DV) o bien después de la extracción de la mezcla (B) desde la columna de destilación (DV), en cada caso obteniéndose la solución acuosa (E) según la invención.

Según la invención, la mezcladura del ácido fórmico (D) y la mezcla (B), cuando esta no se realiza en la columna de destilación (DV), se puede llevar a cabo en todos los aparatos utilizados normalmente con el propósito de producir una mezcla líquida homogénea, tales como reactores, marmitas, matraces, etc., en particular en recipientes

removidos, especialmente los que tienen superficies de intercambio de calor internas. Estos son conocidos por los expertos en la técnica. Para evitar efectos de corrosión, p. ej. en reactores o marmitas hechos de acero, es ventajoso que las superficies y las paredes que entran en contacto con ácido fórmico estén revestidas con una capa protectora resistente a los ácidos, p. ej. de Teflon®, o estén recubiertas con aceros hiperaleados especialmente resistentes a los ácidos. Es obvio para un experto en la técnica que estas afirmaciones se aplican igualmente a los restantes componentes de la planta para llevar a cabo el procedimiento de la invención, en particular a la columna de destilación (DV), el estadio de cristalización (KS) y también el estadio de separación (TS).

En una realización preferida, en la etapa (iii), la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) se recoge de la columna de destilación (DV), la mezcla (B) se mezcla con ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E), y la solución acuosa (E) resultante se alimenta a un estadio de cristalización (KS) (véase la Fig. 1). La mezcla (B) se recoge de la columna de destilación (DV) en la región inferior de la columna de destilación (DV), p. ej. en la región de los 5 platos inferiores, en particular en la región por debajo del primer plato, y especialmente en el fondo.

En una realización preferida adicional, en la etapa (iii), el ácido fórmico (D) se alimenta en la región inferior de la columna de destilación (DV) que comprende la mezcla (B); la solución acuosa (E) obtenida de este modo en el fondo de la columna de destilación (DV) se alimenta a continuación a un estadio de cristalización (KS) (véase la Fig. 2). En este caso, el ácido fórmico (D) se alimenta muy por debajo de la alimentación de la base que comprende sodio (A), p. ej. en la región de los 8 platos inferiores, y en particular en la región de los 5 platos inferiores. En particular, el ácido fórmico (D) se alimenta por debajo de la alimentación de las aguas madres (G).

En una realización preferida adicional, en la etapa (iii), la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) se recoge de la columna de destilación (DV), la mezcla (B) se alimenta al estadio de cristalización (KS) y se mezcla con el ácido fórmico (D) en el estadio de cristalización (KS) para obtener la solución acuosa (E). La mezcla (B) se recoge de la columna de destilación (DV) en la región inferior de la columna de destilación (DV), p. ej. en la región de los 5 platos del fondo, en particular en la región por debajo del primer plato, y especialmente en el fondo.

De forma particularmente preferible, la solución acuosa (E) y la mezcla (B) se recogen cada una en la región por debajo del primer plato, en particular en el fondo de la columna de destilación (DV).

La solución acuosa (E) o la mezcla (B) se alimenta al estadio de cristalización (KS). En el último caso, el ácido fórmico (D) también se alimenta directamente al estadio de cristalización (KS), obteniéndose la solución acuosa (E) en el estadio de cristalización (KS). Si es apropiado, la subcantidad ( $G^*$ ) recogida de las aguas madres (G) se alimenta adicionalmente al estadio de cristalización (KS). La solución acuosa (E) es generalmente una mezcla líquida homogénea de los materiales de partida ácido fórmico, formiato sódico y agua requeridos para la cristalización de diformiato sódico. En relación con esto, es esencial para la invención que se cumplan las relaciones molares de estos materiales de partida definidos anteriormente para producir la solución acuosa (E).

Según la invención, la solución acuosa (E) se produce o se prepara para la cristalización a temperatura elevada, necesiándose hacer una distinción entre estos dos aspectos. Por ejemplo, la producción de la solución acuosa (E), que se realiza si es apropiado en la columna de destilación (DV), se puede realizar a temperaturas relativamente altas, p. ej. a las temperaturas indicadas anteriormente para el funcionamiento del aparato de destilación (DV). Cuando la solución acuosa se prepara para la cristalización en el estadio de cristalización (KS), en contraste, las temperaturas son generalmente inferiores, p. ej. al menos 30°C, en particular al menos 40°C, y especialmente al menos 50°C, no superándose generalmente 100°C, en particular 80°C y especialmente 70°C. Si, durante la preparación de los materiales de partida en el estadio de cristalización (KS), no se consigue directamente una solución acuosa homogénea y líquida, por ejemplo debido a que no todos los componentes se disuelven completamente, la mezcla de reacción se convierte en la solución acuosa (E) elevando la temperatura, preferiblemente con remoción.

La temperatura de la mezcla de reacción, p. ej. en la columna de destilación (DV) y en el estadio de cristalización (KS), se fija mediante métodos convencionales, p. ej. ajustando la velocidad o velocidades de adición y/o el enfriamiento o el calentamiento de la mezcla y/o de la solución o soluciones y/o la suspensión o suspensiones. Generalmente, la temperatura en el estadio de cristalización (KS) se fija antes del comienzo de la cristalización de tal modo que esté presente en la mezcla de reacción una temperatura en el intervalo de 30°C a 80°C, y en particular de 40°C a 70°C. Preferiblemente, la temperatura de la mezcla no está por encima de 65°C. Es crítico para la invención que la cristalización se realice en una solución acuosa. Es posible, según se explica con más detalle posteriormente en la presente memoria, que esto se mezcle, o para que esto se mezcle, con cristales de siembra incluso antes del comienzo de la cristalización.

En el estadio de cristalización (KS), ventajosamente la mezcla de reacción se agita, p. ej. se remueve. La agitación se continúa al menos hasta que se obtiene la solución acuosa (E) completamente homogénea, generalmente hasta el final o la terminación de la cristalización.



Según la invención, la solución acuosa (E) se lleva hasta la cristalización, preferiblemente bajo remoción continuada. Esto se puede conseguir, p. ej., mediante evaporación parcial o mediante enfriamiento, preferiblemente mediante enfriamiento. Si la cristalización se consigue o se inicia o se acelera mediante la evaporación controlada de la fase líquida, preferiblemente bajo vacío, se debe asegurar que las relaciones molares de los componentes de la solución (E) estén dentro de los intervalos especificados anteriormente al comienzo de la cristalización. Si la cristalización se consigue mediante enfriamiento, esto preferiblemente se realiza lentamente, ventajosamente a lo largo de un período de una a varias horas, p. ej. hasta 24 h, o hasta 12 h, en particular de 1 a 15 h, y especialmente de 2 a 10 h. En este caso, cristaliza el diformiato sódico. Ha resultado que es ventajoso que el enfriamiento se realice a una velocidad de enfriamiento en el intervalo de 2 a aproximadamente 20 K/h, p. ej. de aproximadamente 5 a 15 K/h. Para conseguir la cristalización a fondo del compuesto buscado, es ventajoso enfriar la solución acuosa en dicho período hasta una temperatura de menos de 30°C, p. ej. aproximadamente 25, 20, 15 o 10°C, o menos. Generalmente, en este caso, la temperatura no cae por debajo de 0°C, y en particular 5°C.

Ha resultado ventajoso, después del inicio de la formación de cristales, disolver los núcleos de los cristales o los cristales pequeños formados en primer lugar mediante calentamiento, p. ej. hasta una temperatura de un máximo de 65°C, en particular en el intervalo de 25°C a 50°C, y a continuación iniciar de nuevo el procedimiento de cristalización mediante un enfriamiento adicional, si es apropiado lento. En este enfriamiento adicional, la velocidad está normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 20 K/h, p. ej. a de aproximadamente 1 a 15 K/h, en particular a de aproximadamente 2 a 15 K/h, especialmente a de aproximadamente 5 a 10 K/h. Preferiblemente, la velocidad de enfriamiento no supera un máximo de 25 K/h. La temperatura de cristalización está en los intervalos mencionados anteriormente.

Además, puede ser ventajoso añadir, a la solución acuosa (E), cristales de diformiato sódico preexistentes, p. ej. cristales de diformiato sódico producidos por adelantado mediante el procedimiento de la invención para promover el procedimiento de cristalización, es decir con el propósito de lo que se denomina "siembra". Tales cristales se pueden añadir en forma seca o húmeda, suspendidos en un líquido, p. ej. fase acuosa o de ácido fórmico, o una combinación de estas formas. En este caso, la adición se realiza generalmente por encima de una temperatura que conduce a la formación de cristales, pero por debajo de una temperatura a la que los cristales se disuelven para formar una solución completamente homogénea. La temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de los cristales por lo tanto generalmente no superará 65°C, y preferiblemente estará en el intervalo de 25 a 50°C. El procedimiento de cristalización se puede realizar a continuación, según se describe anteriormente, a una velocidad de enfriamiento en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 K/h, p. ej. de aproximadamente 1 a 15 K/h, en particular de aproximadamente 2 a 15 K/h, y especialmente de aproximadamente 5 a 10 K/h. La temperatura de cristalización está en los intervalos mencionados anteriormente.

En una realización preferida, la cristalización se lleva a cabo continuamente. Para esto, en la solución que se va a cristalizar, o en el estadio de cristalización (KS), se mantiene una temperatura constante a la que tiene lugar la cristalización, p. ej. 25°C o menos, en particular en el intervalo de 0 a 20°C, y especialmente en el intervalo de 5 a 15°C, p. ej. aproximadamente 10°C. Puesto que, a tales temperaturas, se produce formación de cristales, generalmente la siembra no es necesaria en este caso.

Después de la cristalización, la fase sólida (F) resultante se separa de las aguas madres (G). La separación de la fase sólida (F) de las aguas madres (G) comprende generalmente una etapa de secado. En una realización preferida, la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), y la fase sólida (F) así obtenida se seca para obtener la preparación sólida de diformiato sódico de la presente invención.

La fase sólida (F) se separa ventajosamente de las aguas madres (G) en un estadio de separación (TS) separado. Para esto, son conocidos para los expertos en la técnica procedimientos convencionales, p. ej. filtración o centrifugación, preferiblemente centrifugación, en particular utilizando centrifugas tipo propulsor o de rasqueta. La preparación de diformiato sódico húmeda así obtenida (fase sólida (F)) generalmente todavía comprende pequeñas cantidades de ácido fórmico, agua y/o formiato sódico. El contenido de ácido fórmico en esta preparación de diformiato sódico todavía húmeda es normalmente mayor de 40,3% en peso, y en particular en el intervalo de 40,7 a 42,5% en peso, basado en el peso total de la preparación húmeda.

El producto húmedo (fase sólida (F)) se seca a continuación mediante procedimientos de secado normales, p. ej. bajo vacío y/o calentamiento moderado. Secadoras y procedimientos de secado que son utilizables para esto son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, p. ej., en K. Kröll, *Trockner und Trocknungsverfahren* [Secadoras y procedimientos de secado], 2ª Edición, Springer Verlag, Berlín 1978. En particular, se puede hacer uso de, p. ej., secadoras de contacto, secadoras de lecho fluidizado y secadoras de chorro. La alta volatilidad relativa del ácido fórmico presente en el producto y también la estabilidad a la temperatura limitada del producto se deben considerar en este caso. Durante el secado, generalmente, no se superará una temperatura del producto de 65°C, y en particular 50°C. El contenido de agua que permanece en el producto después del secado (contenido de agua residual) generalmente no es mayor de 0,5%, y normalmente está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 0,01% en peso, preferiblemente como mucho 0,3% en peso, de forma particularmente preferible como mucho 0,2% en peso, y de forma muy particularmente preferible como mucho 0,1% en peso, basado en el peso total, determinado

mediante valoración oxidimétrica según Karl Fischer (p. ej. descrito en Wiland, Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration [Determinación de agua mediante valoración de Karl-Fischer], Darmstadt, GIT, 1985).

5 Ahora y posteriormente en la presente memoria, la expresión peso total de la preparación de diformiato sódico se usa sinónimamente con la expresión peso seco total. Se considera que el peso seco total significa el peso de la preparación de diformiato sódico que se obtiene secando el producto por debajo de temperatura de descomposición, p. ej. secando durante un período de 1 h a una temperatura de 35°C y una presión de 50 mbar.

10 Para llevar a cabo el procedimiento de la invención, es ventajoso alcanzar un rendimiento tal alto como sea posible en la cristalización del diformiato sódico, debido a que como resultado las corrientes internas de materiales se pueden minimizar. Como resultado, se puede reducir el gasto en aparatos, ya que, p. ej., los aparatos utilizados se pueden dimensionar para ser más pequeños.

15 Si se recoge una subcantidad ( $G^*$ ) de las aguas madres (G) obtenidas del estadio de separación (TS), esta subcantidad ( $G^*$ ) se puede utilizar, preferiblemente como solución en forma no preparada, en la producción de la solución acuosa (E), p. ej. alimentándola directamente al estadio de cristalización (KS). Alternativamente, la subcantidad ( $G^*$ ) se puede mezclar con la solución acuosa (E) obtenida de la etapa (iii) antes de alimentarse al estadio de cristalización (KS). Obviamente, también se puede almacenar temporalmente en recipientes convencionales tales como depósitos o marmitas y utilizarse según se requiera en un punto temporal posterior para producir la solución acuosa. En este caso, la subcantidad ( $G^*$ ) se utiliza, p. ej., como solución o suspensión. Por otra parte, la subcantidad ( $G^*$ ), en total o parcialmente, se puede purgar o utilizar en la producción de una base que contiene sodio (A).

20 En una realización preferida, se sigue un procedimiento de tal modo que

a) una solución o suspensión acuosa que comprende una base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta del aparato de destilación (DV), en particular una columna de destilación según se describe anteriormente;

25 b) las aguas madres (G) se alimentan a la región inferior del aparato de destilación (DV), obteniéndose la mezcla que comprende formiato sódico y ácido fórmico (B);

c) el agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV);

d) la mezcla (B) procedente de la etapa b) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV) y se mezcla con el ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E);

30 e) la solución acuosa (E) obtenida de la etapa d) se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y en el mismo se lleva hasta cristalización para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G); y

f) la suspensión (S) procedente de la etapa e) se alimenta a un estadio de separación (TS) en el que la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F).

35 Un diagrama del procedimiento correspondiente a esta realización preferida se reproduce en la fig. 1 adjunta. La corriente (D) se puede mezclar con la corriente (B) en la etapa d) aguas arriba o aguas abajo de la alimentación al estadio de cristalización, p. ej. aguas arriba de la alimentación según se muestra de tal modo que la corriente (D) se alimenta a la corriente (B). Obviamente, la corriente (B) se puede añadir alternativamente a la corriente (D), o ambas corrientes (B) y (D) se pueden alimentar separadamente al estadio de cristalización y no mezclarse entre sí hasta que están allí.

40 En una realización preferida adicional, se sigue un procedimiento de tal modo que

aa) una solución o suspensión acuosa que comprende una base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta del aparato de destilación (DV), en particular una columna de destilación según se describe anteriormente;

45 bb) las aguas madres (G) se alimentan en la región inferior del aparato de destilación (DV), obteniéndose la mezcla que comprende formiato sódico y ácido fórmico (B);

cc) el agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV);

dd) la mezcla (B) procedente de la etapa bb) se mezcla con el ácido fórmico (D) en el aparato de destilación

(DV) para obtener la solución acuosa (E);

ee) la solución acuosa (E) obtenida de la etapa dd) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV), se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y a continuación se lleva hasta cristalización para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G); y

- 5 ff) la suspensión (S) procedente de la etapa ee) se alimenta a un estadio de separación (TS) en el que la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F).

Un diagrama del procedimiento correspondiente a esta realización preferida se reproduce en la fig. 2 adjunta.

- 10 En una realización particularmente preferida de las dos variantes del procedimiento descritas anteriormente (etapas a) a f), y etapas aa) a ff), respectivamente), se sigue un procedimiento de tal modo que, además,

g) una subcantidad (G\*) se recoge de las aguas madres (G) obtenidas del estadio de separación (TS) en la etapa f) o ff), y la subcantidad (G\*) extraída se alimenta al estadio de cristalización (KS).

En otra realización particularmente preferida de las dos variantes del procedimiento descritas anteriormente (etapas a) a f), y etapas aa) a ff), respectivamente), se sigue un procedimiento de tal modo que, además,

- 15 g') una subcantidad (G\*) se recoge de las aguas madres (G) obtenidas del estadio de separación (TS) en la etapa f) o ff), utilizándose la subcantidad (G\*) extraída, en total o parcialmente, en la producción de la solución acuosa (E).

- 20 En la etapa g'), la subcantidad (G\*) extraída, en total o parcialmente, se puede mezclar con la solución acuosa (E) antes de la introducción en el estadio de cristalización (KS). Alternativamente, la subcantidad (G\*) extraída, en total o parcialmente, se puede introducir directamente en el estadio de cristalización (KS). Si es apropiado, la parte restante (J) de la subcantidad (G\*) extraída se puede purgar o se puede utilizar en la producción de una base que comprende sodio (A), tal como formiato sódico.

Un diagrama del procedimiento correspondiente a las susodichas realizaciones particularmente preferidas (que implican bien la etapa g) o bien la etapa g')) se reproduce en la fig. 3 adjunta.

- 25 En otra realización particularmente preferida más de las dos variantes del procedimiento descritas anteriormente (etapas a) a f), y etapas aa) a ff), respectivamente), se sigue un procedimiento de tal modo que, además,

g'') una subcantidad (G\*) se recoge de las aguas madres (G) obtenidas del estadio de separación (TS) en la etapa f) o ff), purgándose o utilizándose en la producción de la base que contiene sodio (A) la subcantidad (G\*) extraída.

- 30 Con respecto a las realizaciones preferidas anteriores que comprenden las etapas

- a) a f) y g),
- a) a f) y g'),
- a) a f) y g''),
- aa) a ff) y g),

- 35 - aa) a ff) y g'), o
- aa) a ff) y g''),

en cada caso, se aplican los intervalos de los parámetros individuales descritos a fondo anteriormente de forma general, incluyendo sus intervalos preferidos.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo continuamente, semicontinualmente o discontinuamente.

- 40 La preparación sólida de diformiato sódico se obtiene mediante el procedimiento de la invención con alta pureza y, por lo tanto, tiene después del secado un alto contenido de ácido fórmico, generalmente al menos 35% en peso,

frecuentemente al menos 36% en peso, en particular al menos 37% en peso, especialmente al menos 38% en peso, muy especialmente al menos 39% en peso, y todavía más especialmente al menos 40% en peso, en cada caso basado en el peso total de la preparación de diformiato sódico. Generalmente, el contenido de ácido fórmico en la preparación de diformiato sódico obtenida por la invención no será mayor de 41% en peso, y en particular no mayor de 40,5% en peso, en cada caso basado en el peso total de la preparación sólida de diformiato sódico. Especialmente, el contenido está en el intervalo de 38 a 41% en peso, muy especialmente en el intervalo de 39 a 40,5% en peso, y todavía más especialmente en el intervalo de 40 a 40,3% en peso, en cada caso basado en el peso total de la preparación de diformiato sódico obtenible. El contenido de ácido fórmico en el producto seco se puede determinar de un modo convencional, p. ej. mediante la valoración del ácido fórmico con una base. Por supuesto, asimismo está presente en el producto seco un alto contenido de aniones formiato.

La preparación de diformiato sódico obtenida por la invención se obtiene típicamente en forma cristalina. Se supone que la preparación corresponde esencialmente o completamente a la fórmula  $\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$  (diformiato sódico), lo que, sin embargo, no se entiende como una limitación de la invención. Por el contrario, es esencial para la invención que la preparación comprenda formiato sódico y ácido fórmico en forma cristalina asociada. La modificación cristalina del formiato sódico obtenida por la invención se puede identificar, por ejemplo, mediante dispersión de ángulo ancho de rayos X. Asimismo, las modificaciones no deseadas, p. ej. hidrogenotetraformiato trisódico, se pueden detectar cualitativamente mediante el mismo método. La relación molar de los componentes formiato sódico y ácido fórmico en la preparación está normalmente en el intervalo de 0,9:1 a 1,1:1; en particular en el intervalo de 0,95:1 a 1,05:1, y corresponde especialmente a aproximadamente 1:1. La fracción de formiato sódico en la preparación es normalmente al menos 97% en peso, en particular al menos 98% en peso, y especialmente al menos 99% en peso, en cada caso basado en el peso total de la preparación. Como constituyentes adicionales, la preparación puede comprender, debido a la humedad residual o la humedad residual cristalina, generalmente hasta 1,5% en peso de ácido fórmico, hasta 1,5% en peso de formiato sódico y/o hasta 0,5% en peso de agua, en cada caso basado en el peso total de la preparación. A aproximadamente 65°C, se puede observar un punto de transición de fase por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial). La preparación se distingue por una higroscopicidad comparativamente baja, en particular en comparación con el hidrogenotetraformiato trisódico. Por otra parte, la preparación de diformiato sódico obtenida por la invención es suficientemente estable para asegurar un manejo y procesamiento (adicional) libres de problemas. Además, el contenido de iones potasio de la preparación obtenida es generalmente como mucho 1000 ppm, y en particular como mucho 500 ppm, en cada caso basado en el peso total. El contenido de cloruro debido al procedimiento de preparación en la preparación de formiato sódico obtenida por la invención es generalmente menor de 1500 ppm, y en particular menor de 1000 ppm, en cada caso basado en el peso total.

El procedimiento de la invención para producir una preparación sólida seca de diformiato sódico en forma cristalina estable hace posible aplicar las condiciones de producción a una escala industrial. El procedimiento se distingue en particular por el hecho de que se pone en práctica un modo eficaz para expulsar el agua. Mediante este medio, el contenido de agua, especialmente de la solución acuosa que se va a cristalizar, se puede mantener bajo, lo que está acompañado por las ventajas susodichas.

El producto sólido resultante puede triturarse antes y/o después de la etapa de secado, p. ej. por medio de morteros, cuchillas, prensas punzonadoras y molinos giratorios, aglomerarse, p. ej. por medio de mezcladoras, y/o compactarse, p. ej. por medio de prensas y compactadores. Los aparatos utilizados para tal trituración son conocidos por los expertos en la técnica.

Dependiendo del propósito de utilización deseado, la preparación de diformiato sódico producida por la invención se puede procesar adicionalmente, en particular se pueden producir polvos de tamaños de partícula definidos, las partículas producidas se pueden cubrir con revestimientos y/o se pueden preparar mezclas con otros aditivos. Como ejemplos de revestimientos o materiales de revestimiento que se pueden mencionar están aceites tales como aceite de soja, grasas y ácidos grasos tales como ácido palmítico o esteárico, o revestimientos de polímero, p. ej. hechos de polialquilenos y derivados de los mismos. Aditivos normales son, en particular, adyuvantes de flujo tales como sílice, etc. Procedimientos adecuados para el revestimiento y también los aditivos que se tienen en cuenta son muy conocidos por los expertos en la técnica en el campo respectivo, véase, p. ej., DE 102 31 891 A1.

Según la invención, la preparación de diformiato sódico producida en forma sólida, en particular como polvo cristalino o como gránulos o materiales compactados. Dependiendo de los requisitos orientados a la aplicación, los polvos, gránulos o materiales compactados tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de 1 mm a 10.000 mm, en particular de 10 mm a 5000 mm, y especialmente de 100 mm a 2500 mm.

La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención y las formulaciones y composiciones que comprenden esta son adecuadas para la utilización en piensos para animales (piensos animales), en particular como aditivo para piensos animales en la forma de aditivos para piensos y especialmente como aditivo para premezclas para piensos animales. Las premezclas son mezclas que generalmente comprenden minerales, vitaminas, aminoácidos, elementos traza y además, si es apropiado, enzimas. Los piensos animales y los aditivos para piensos que comprenden la preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención son particularmente

adecuados para animales monogástricos tales como cerdos, especialmente lechones, cerdas reproductoras y cerdos de engorde, y también aves de corral, especialmente pollos para asar, gallinas ponedoras, pavos, patos, ocas, codornices, faisanes y avestruces.

5 Dependiendo de las sustancias restantes o aditivos presentes en el pienso o aditivo para piensos, el contenido de la preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención en el pienso o aditivo para piensos puede variar mucho. En el caso de un aditivo para piensos, el contenido depende por otra parte del tipo de la formulación, p. ej. de la adición de aditivos tales como desecantes, de un posible revestimiento y del contenido de humedad residual. Normalmente, el contenido de la preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención en el aditivo para piensos está, p. ej., en el intervalo de 0,1 a 99,5% en peso, en particular de 0,5 a 75% en peso, y especialmente de 10 1 a 50% en peso, basado en el peso seco total del aditivo para piensos. La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención también es adecuada para la utilización en una premezcla y en este caso puede utilizarse en las cantidades normales, p. ej. mezclarse.

15 En particular en el caso de la utilización en un pienso animal y en un aditivo para piensos para aves de corral, es ventajoso un pequeño contenido de iones potasio, ya que en este caso el potasio puede desarrollar una acción diurética. La utilización de la preparación de diformiato sódico producida por la invención con el susodicho propósito proporciona así una fuente ácida de sodio y formiato, sin que necesariamente se incremente la fracción de iones potasio. Por ejemplo, se puede formular un aditivo para piensos sólido que comprende la preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención y está esencialmente libre de iones potasio. En este caso, libre de iones potasio significa que el contenido de iones potasio es como mucho 1.000 ppm, y en particular como mucho 500 ppm, 20 en cada caso basado en el peso del aditivo para piensos.

Los piensos animales están compuestos de tal modo que el correspondiente requerimiento de nutrientes esté óptimamente cubierto para la especie animal respectiva. Generalmente, los componentes vegetales de los piensos, tales como harina de maíz, trigo o cebada, harina de soja integral, harina de extracción de soja, harina de extracción de linaza, harina de extracción de colza, harina verde o harina de guisantes, se seleccionan como fuentes de 25 proteína brutas. Para asegurar un contenido energético apropiado del pienso, se añaden aceite de soja u otras grasas animales o vegetales. Puesto que las fuentes de proteína vegetal comprenden algunos aminoácidos esenciales solo en una cantidad insuficiente, los piensos se enriquecen frecuentemente con aminoácidos. Estos son principalmente lisina y metionina. Para asegurar el suministro de minerales y vitaminas de los animales de granja, se añaden además minerales y vitaminas. El tipo y la cantidad de minerales y vitaminas añadidos depende de la especie animal y es conocido por los expertos en la técnica (véase, p. ej., Jeroch et ál., Ernährung 30 landwirtschaftlicher Nutztiere [Nutrición de animales de granja agrícola], Ulmer, UTB). Para cubrir el requerimiento de nutrientes y energía, se puede hacer uso de piensos completos que comprenden todos los nutrientes en una relación entre sí que cubre los requerimientos. Puede constituir el único pienso de los animales. Alternativamente, se puede añadir un pienso complementario a un pienso de cereales en grano. El pienso complementario puede 35 comprender mezclas de piensos ricas en proteínas, minerales y vitaminas que complementan el pienso.

La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención es adecuada, en particular, como lo que se denomina un acidificador. Se considera que acidificadores significa las sustancias que disminuyen el pH. La expresión comprende no solo las sustancias que disminuyen el pH en el sustrato (p. ej. pienso animal), sino también las que disminuyen el pH en el tracto gastrointestinal del animal.

40 La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención es adecuada en particular como una composición que tiene un efecto promotor del rendimiento y/o el crecimiento. En una realización preferida, la preparación sólida de diformiato sódico se utiliza como tal composición promotora del rendimiento y/o el crecimiento para animales monogástricos, en particular para cerdos y/o aves de corral.

45 La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención es adecuada, además, como conservante, en particular como conservante para piensos verdes y/o piensos animales.

La preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención se puede utilizar ventajosamente en la producción de forraje ensilado. Acelera la fermentación de ácido láctico y/o evita la fermentación secundaria e inhibe el desarrollo de levaduras dañinas, de modo que se pueden utilizar como aditivos de ensilaje (adyuvantes de ensilaje).

50 También es posible la utilización de la preparación sólida de diformiato sódico producida por la invención como fertilizante.

Descripción de las figuras

La fig. 1 muestra un diagrama para llevar a cabo una variante del procedimiento de la invención. En particular, la fig. 1 ilustra una realización preferida del procedimiento de la invención según las susodichas etapas a) a f).

Con detalle, en el procedimiento mostrado en la fig. 1, se sigue un procedimiento tal que una solución o suspensión acuosa que comprende una base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta del aparato de destilación (DV), en particular de una columna de destilación (etapa a)). Las aguas madres (G) se alimentan en la región inferior del aparato de destilación (DV), obteniéndose la mezcla que contiene formiato sódico y ácido fórmico (B) (etapa bb)). El agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV) (etapa c)). La mezcla (B) procedente de la etapa b) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV) y esta se mezcla con el ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E) (etapa d)). La solución acuosa (E) obtenida de la etapa d) se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y esta se lleva hasta la cristalización en el mismo para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G) (etapa e)). La suspensión (S) procedente de la etapa e) se alimenta a un estadio de separación (TS) en el que la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F) (etapa f)). Opcionalmente, la fase sólida (F) se puede secar por medios convencionales (no mostrados).

La fig. 2 muestra un diagrama para llevar a cabo una variante adicional del procedimiento de la invención. En particular, la fig. 2 ilustra una realización preferida del procedimiento de la invención según las susodichas etapas aa) a ff).

Con detalle, en el procedimiento mostrado en la fig. 2, generalmente se sigue un procedimiento tal que una solución o suspensión acuosa que comprende una base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta del aparato de destilación (DV), en particular de una columna de destilación (etapa aa)). Las aguas madres (G) se alimentan en la región inferior del aparato de destilación (DV), obteniéndose la mezcla que contiene formiato sódico y ácido fórmico (B) (etapa bb)). El agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV) (etapa cc)). La mezcla (B) procedente de la etapa bb) se mezcla con el ácido fórmico (D) en el aparato de destilación (DV) para obtener la solución acuosa (E) (etapa dd)). La solución acuosa (E) obtenida procedente de la etapa dd) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV), se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y se lleva hasta la cristalización en el mismo para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G) (etapa ee)). La suspensión procedente de la etapa ee) se alimenta a un estadio de separación (TS) en el que la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F) (etapa ff)). Opcionalmente, la fase sólida (F) se puede secar por medios convencionales (no mostrados).

La fig. 3 muestra un diagrama para llevar a cabo una variante adicional del procedimiento de la invención. En particular, la fig. 3 ilustra realizaciones preferidas del procedimiento de la invención según las susodichas etapas a) a f) y g), etapas aa) a ff) y g'), etapas aa) a ff) y g'), respectivamente.

Con detalle, en el procedimiento mostrado en la fig. 3, generalmente se sigue un procedimiento tal que una solución o suspensión acuosa que comprende una base que comprende sodio (A) se alimenta a la parte alta del aparato de destilación (DV), en particular de una columna de destilación (etapa aa)). Las aguas madres (G) se alimentan parcialmente en la región inferior del aparato de destilación (DV), obteniéndose la mezcla que contiene formiato sódico y ácido fórmico (B) (etapa bb)). El agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV) (etapa cc)). La mezcla (B) procedente de la etapa bb) se mezcla con el ácido fórmico (D) en el aparato de destilación (DV) para obtener la solución acuosa (E) (etapa dd)). La solución acuosa (E) obtenida de la etapa dd) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV), se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y se mezcla en el estadio de cristalización (KS) con la subcantidad ( $G^*$ ) extraída de las aguas madres (G) (etapas ee) y g) o g'), respectivamente). Alternativamente, como es obvio para el experto, la mezcladura de la solución acuosa (E) con la subcantidad ( $G^*$ ) se puede llevar a cabo antes de la introducción de las corrientes (E) y ( $G^*$ ) combinadas en el estadio de cristalización (KS). En el estadio de cristalización (KS) la solución acuosa (E) se lleva hasta la cristalización para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G) (etapa ee)). La suspensión (S) procedente de la etapa ee) se alimenta a un estadio de separación (TS) en el que la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F) (etapa ff)). Las aguas madres (G) procedentes de la etapa ff) se alimentan parcialmente en la región inferior del aparato de destilación (DV), después de que una subcantidad ( $G^*$ ) se haya retirado de las aguas madres (G) (etapa g) o g'), respectivamente). La subcantidad ( $G^*$ ) extraída, en total o parcialmente, se utiliza en la producción de la solución acuosa (E). En una realización, la subcantidad ( $G^*$ ) extraída se introduce totalmente en el estadio de cristalización (KS) (etapa g)). En otra realización, la subcantidad ( $G^*$ ) extraída se introduce parcialmente en el estadio de cristalización (KS), purgándose o usándose en la producción de una base que comprende sodio (A) la parte restante (J) de la subcantidad ( $G^*$ ) extraída (etapa g')). Opcionalmente, la fase sólida (F) se puede secar por medios convencionales (no mostrados).

Los ejemplos posteriores en la presente memoria sirven para ilustrar la invención y de ningún modo se consideran limitativos. En relación con esto, un experto en la técnica entenderá que, en particular, los caudales de las corrientes de materiales especificados en la presente memoria corresponden decisivamente a las dimensiones del aparato utilizadas. Cuando se lleva a cabo el procedimiento de la invención a escala industrial, se deben utilizar valores correspondientes proporcionalmente.

#### Ejemplos 1 a 4

Se hace referencia a la Fig. 1 adjunta que muestra un diagrama de una variante procedimental del procedimiento de la invención. En los ejemplos 1 a 4 las aguas madres (G) obtenidas del estadio de separación (TS) en cada caso se recirculan completamente a una columna de platos de casquete de burbujeo que tiene 25 platos (aparato de destilación o columna de destilación (DV)). La columna de platos de casquete de burbujeo se equipó con un evaporador de circulación de 400 ml con control del nivel. La descarga avanzaba desde el fondo mediante una circulación que se generaba por medio de una bomba K-Engineering, sobre cuya cara de presión se accionaba un solenoide, dependiendo del nivel del fondo.

En la parte alta de la columna de destilación (DV) se alimentaba una solución acuosa de formiato sódico al 40% (base que comprende sodio (A)) a caudales en el intervalo de aproximadamente 120 a 130 g/h en la región del plato más alto. Las aguas madres (G) se alimentaron en la región inferior de la columna de destilación (DV) aproximadamente a la altura del quinto plato a caudales en el intervalo de aproximadamente 210 a 220 g/h, obteniéndose la mezcla que contiene formiato sódico y ácido fórmico (B). La mezcla (B) resultante tenía las composiciones especificadas respectivamente en la tabla 1 posterior. A partir de esta tabla 1, asimismo, se vigilan las temperaturas medias del fondo que se establecen en cada caso en la región del evaporador de circulación, y también las presiones establecidas en la columna de platos de casquete de burbujeo. El agua (C) en exceso se descargó en la parte alta de la columna de destilación (DV) en la región por encima del plato más alto. Las cantidades de agua (C) descargadas en este caso estaban en cada caso en el intervalo de aproximadamente 73 a 88 g/h y comprenden fracciones de ácido fórmico en el intervalo de 0,01 a 0,2% en peso. La mezcla (B) se recogió en el fondo de la columna de destilación (DV). Las cantidades de mezcla (B) descargadas en este caso estaban en cada caso en el intervalo de 258 a 276 g/h.

Posteriormente, ácido fórmico acuoso al 94% en peso (D) se alimentó a la mezcla (B), p. ej. en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a 15% en peso, basado en el peso total de la mezcla (B). La solución acuosa (E) resultante tenía en cada caso composiciones según la invención; p. ej. 53,5% en peso de ácido fórmico, 38,5% en peso de formiato sódico y 8,0% en peso de agua. La solución acuosa (E) se alimentó al estadio de cristalización (KS) y se llevó en el mismo hasta cristalización, para obtener la suspensión (S) que comprende la fase sólida (F) y las aguas madres (G). La suspensión (S) resultante se alimentó al estadio de separación (TS), en el que la fase sólida (F) se separaba de las aguas madres (G), obteniéndose diformiato sódico húmedo como fase sólida (F). La fase sólida (F) resultante comprendía en cada caso cantidades residuales de agua en el intervalo de 0,6 a 0,9% en peso. La fase sólida (F) se secó en cada caso a una temperatura del producto de 35°C y un presión de 50 mbar en una cabina de secado durante aproximadamente 2 h. La preparación sólida de diformiato sódico resultante tenía un contenido de agua de como mucho 0,1% en peso en cada caso.

Tabla 1:

Ej. nº (muestra nº)	Tiempo [h]	T <sub>fondo</sub> Media [°C]	Presión [mbar]	Alimentación G [% en peso]			Mezcla B [% en peso]		
				FA	H <sub>2</sub> O	Nafo	FA	H <sub>2</sub> O	Nafo
1 (1)	6	112,2	400	56,7	12,3	31,0	48,2	5,9	45,9
1 (2)	8,5	111,7	400	56,7	12,3	31,0	49,4	6,0	44,6
2 (1)	4,5	110,9	500	56,7	12,3	31,0	46,6	9,5	43,8
2 (2)	6,5	110,9	500	56,7	12,3	31,0	46,9	9,6	43,6
2 (3)	9	111,0	500	56,7	12,3	31,0	46,8	9,6	43,7
3 (1)	5	117,3	600	56,0	12,0	32,0	46,3	8,8	44,9
3 (2)	7,5	116,9	600	56,0	12,0	32,0	47,3	9,1	43,6
4 (1)	6	128,1	800	56,0	12,0	32,0	47,1	7,1	45,8
4 (2)	8	126,2	800	56,0	12,0	32,0	47,4	7,0	45,7

En la tabla 1, FA es ácido fórmico y Nafo es formiato sódico. La temperatura media del fondo T<sub>fondo</sub> se midió en la región del evaporador de circulación.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir una preparación sólida de diformiato sódico que tiene un contenido de ácido fórmico de al menos 35% en peso basado en el peso total de la preparación de diformiato sódico, en el que, a temperatura elevada, se produce una solución acuosa (E) que comprende formiato sódico y ácido fórmico en una relación molar de HCOOH:HCOONa de más de 1,5:1 y que tiene una relación molar de HCOOH:H<sub>2</sub>O de al menos 1,1: 1, la solución acuosa (E) se lleva hasta cristalización para obtener una fase sólida (F) y unas aguas madres (G), y la fase sólida (F) se separa de las aguas madres (G),
- (i) alimentándose las aguas madres (G), en total o parcialmente, a un aparato de destilación (DV);
- 10 (ii) mezclándose las aguas madres (G) en el aparato de destilación (DV) con una base que comprende sodio (A) para obtener una mezcla (B) que comprende formiato sódico y ácido fórmico;
- (iii) mezclando la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) con ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E); y
- (iv) expulsándose esencialmente el agua (C) en exceso solo mediante la extracción desde el aparato de destilación (DV).
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (i), las aguas madres (G) se alimentan parcialmente al aparato de destilación (DV) después de que una subcantidad (G\*) se haya retirado de las aguas madres (G).
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la subcantidad (G\*) extraída, en total o parcialmente, se utiliza en la producción de la solución acuosa (E).
- 20 4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (i), las aguas madres (G) se alimentan en la región inferior del aparato de destilación (DV).
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (ii), la base que comprende sodio (A) se alimenta en la parte alta del aparato de destilación (DV).
- 25 6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (iv), el agua (C) se expulsa en la parte alta del aparato de destilación (DV).
7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (iii), la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) se recoge del aparato de destilación (DV), se mezcla con el ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E), y la solución acuosa (E) resultante se alimenta a un estadio de cristalización (KS).
- 30 8. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en la etapa (iii), el ácido fórmico (D) se alimenta en la región inferior del aparato de destilación (DV) que comprende la mezcla (B) y la solución acuosa (E) obtenida de este modo en el fondo del aparato de destilación (DV) se alimenta a un estadio de cristalización (KS).
9. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en la etapa (iii), la mezcla (B) obtenida de la etapa (ii) se recoge del aparato de destilación (DV), se alimenta a un estadio de cristalización (KS) y, en el estadio de cristalización (KS), se mezcla con el ácido fórmico (D) para obtener la solución acuosa (E).
- 35 10. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa (E) o la mezcla (B) se recoge en el fondo del aparato de destilación (DV).
11. El procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que una suspensión (S) obtenida aguas abajo del estadio de cristalización (KS) se alimenta a un estadio de separación (TS) para separar la fase sólida (F) de las aguas madres (G).
- 40 12. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el aparato de destilación (DV) es una columna de destilación seleccionada de columnas de platos, columnas que tienen partes internas fijas, columnas de relleno aleatorio y columnas de relleno ordenado.
- 45 13. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la base que comprende sodio (A) se selecciona de formiato sódico, hidróxido sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, alcanosatos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sódicos y mezclas de los mismos.



14. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (ii), la base que comprende sodio (A) se alimenta al aparato de destilación (DV) en la forma de una solución o suspensión acuosa.
15. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (iii), se alimenta ácido fórmico acuoso (D) con una concentración de al menos al 80% en peso.
- 5 16. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido fórmico (D) alimentado en la etapa (iii) tiene un contenido de agua tal que la solución acuosa (E) resultante tiene un contenido de agua de como mucho 25% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa (E).
- 10 17. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la preparación sólida de diformiato sódico, si es apropiado después de una etapa de secado, tiene un contenido de agua de no más de 0,5% en peso, basado en el peso total de la preparación.

Fig. 1

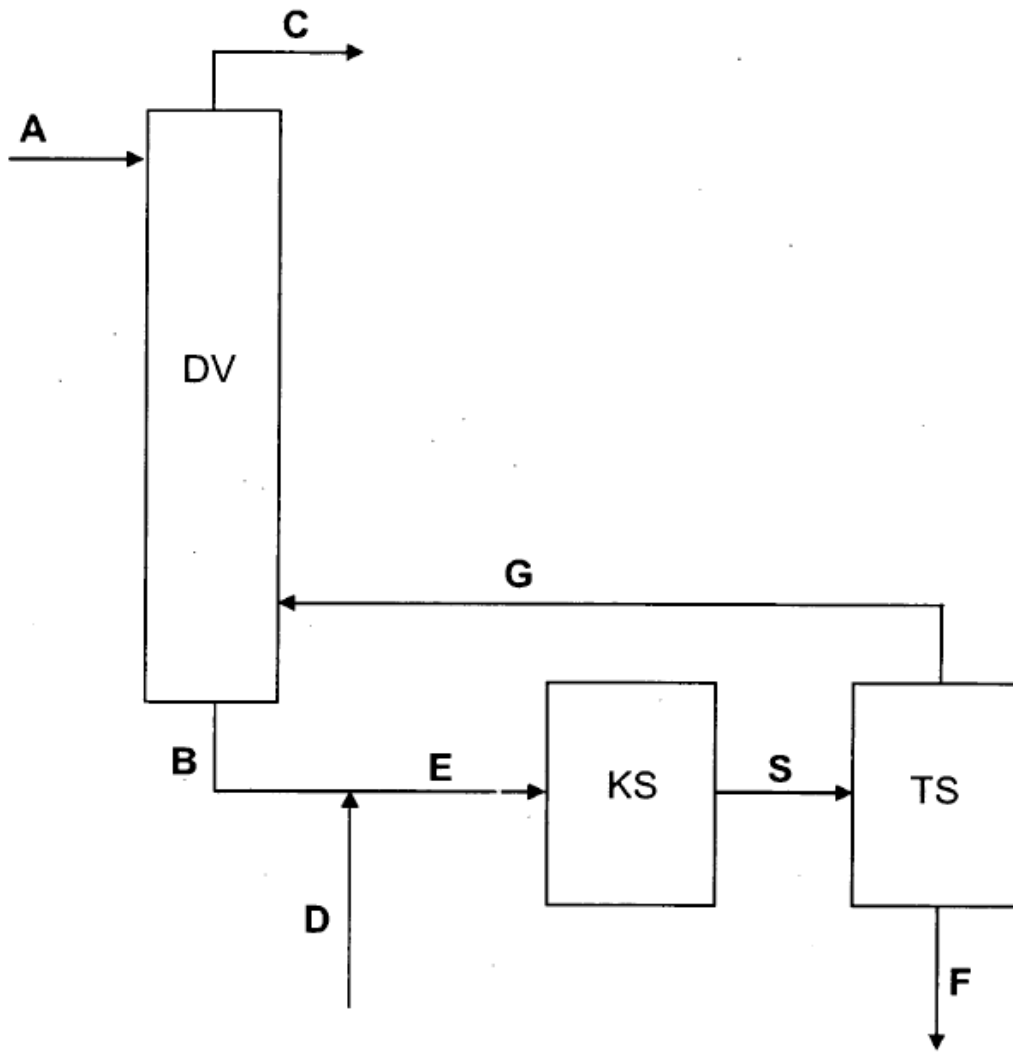


Fig. 2

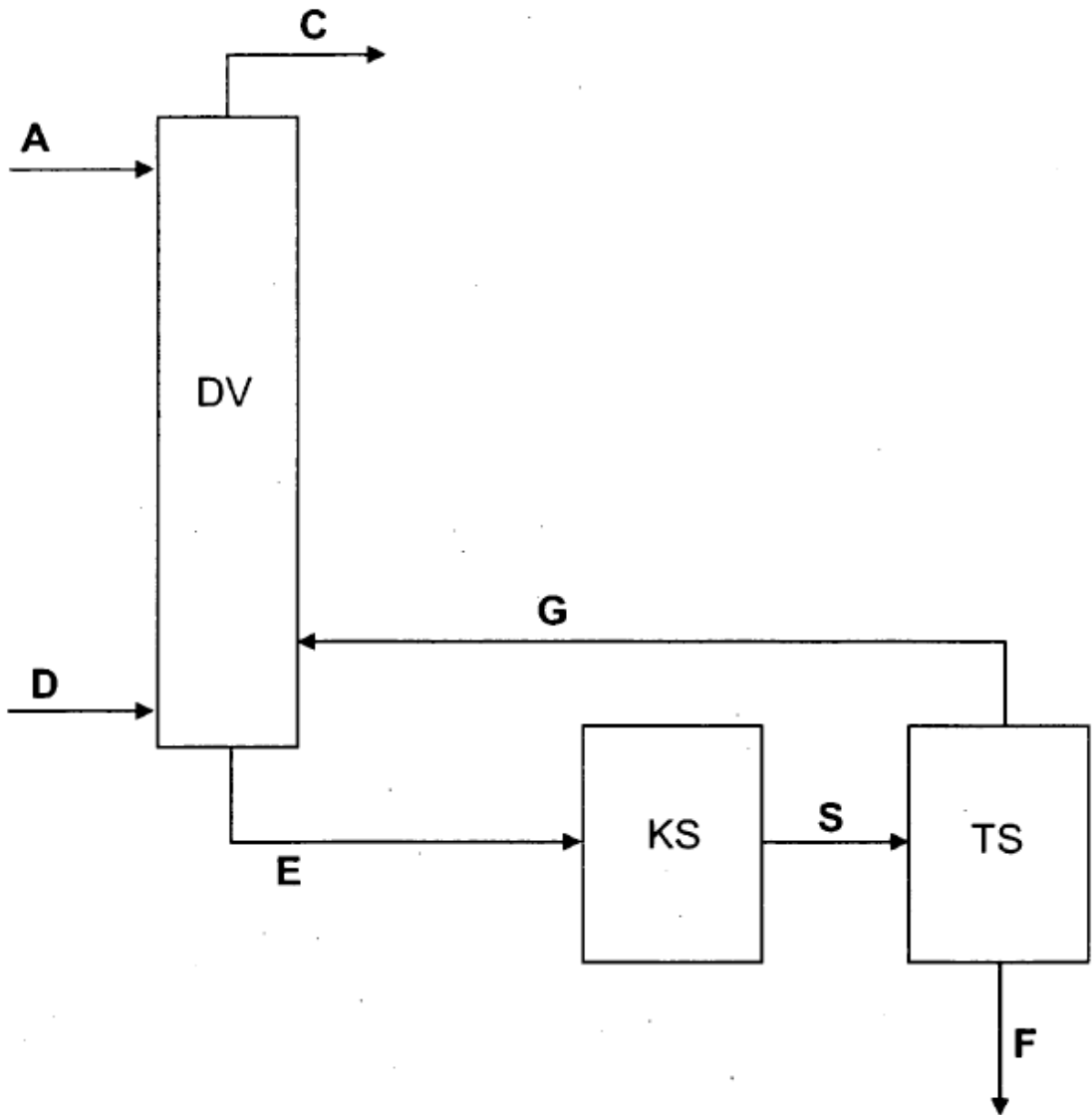


Fig. 3

