

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 401**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/41** (2006.01)

**C07C 53/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011 E 11707852 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2547644**

54 Título: **Procedimiento para el reciclaje de sustancias de mezclas acuosas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol**

30 Prioridad:

**17.03.2010 DE 102010011691**

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

**21.10.2014**

73 Titular/es:

**ADDCON EUROPE GMBH (100.0%)  
Areal E Säurestrasse 1  
06749 Bitterfeld-Wolfen, DE**

72 Inventor/es:

**EDERLE-LERCH, KLAUS;  
KOCHANNEK, BERND y  
STÜWE, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 510 401 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

Procedimiento para el reciclaje de sustancias de mezclas acuosas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol

5 Es objeto de la invención un procedimiento para el procesamiento de mezclas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol.

10 En múltiples procesos industriales se generan corrientes de producto secundario, destilados o filtrados que contienen formaldehído, ácido fórmico y metanol en concentraciones tales que un reciclado de sustancias puede representar una opción económica como alternativa a la eliminación. Estas mezclas se pueden separar por destilación solo con elevado gasto técnico, requieren formación de azeótropos, incluso el uso de procedimientos de destilación a presión con consumo de energía correspondientemente alto. Por las propiedades corrosivas del ácido fórmico es necesario un gasto de mantenimiento extraordinariamente alto y los equipos se deben fabricar por tanto con materiales caros. Los destilados contienen por lo general siempre proporciones apreciables de metanol, formaldehído y ácido fórmico.

15 En soluciones de formaldehído (de 15 a 25% en peso) con contenido en ácido fórmico (< 1% en peso) y en metanol (< 5% en peso) comparativamente bajo se pueden separar proporciones de ácido fórmico mediante intercambiador de iones. Las soluciones de porcentaje comparativamente bajo en formiatos, que se generan en la regeneración de intercambiadores de iones, no se pueden reciclar por lo general de forma económica y deben eliminarse en instalaciones de tratamiento biológico de aguas residuales con cargas de DQO / DBO correspondientemente elevadas. Las mezclas de formaldehído/metanol acuosas que resultan tras la separación del ácido fórmico se pueden purificar bien por destilación o se reutilizan en la parte de absorción de instalaciones de formaldehído a esta concentración. Para llegar en la destilación a intervalos de concentración útiles (> 50% en peso) es necesario por lo general una destilación a presión, que presenta gran consumo de energía específico, lo que conduce a una corriente de destilación muy cargada (aproximadamente 5% en peso de formaldehído) y en la que se forman de nuevo ácido fórmico por procesos oxidativos. En la reutilización en la generación de formaldehído de forma típica el equilibrio de agua del procedimiento completo es limitante para las cantidades que se pueden usar.

20 N. A. Aristova (Theoretical Foundations of Chemical Engineering, tomo 37, nº 2, 1 de Enero de 2003, páginas 179-183) y el documento US 2007/241053 dan a conocer procedimientos para el procesamiento de mezclas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol. En Aristova se hace reaccionar la mezcla de un tratamiento oxidativo. En el documento US 2007/241053 se adiciona la mezcla a un biorreactor con microorganismos.

30 De forma alternativa se puede transformar el formaldehído contenido en la solución tras neutralización de ácido con amoniaco en hexametilentriamina, lo que conduce a la vista de las relaciones cuantitativas a una sobreoferta masiva de hexametilentetramina. Si se lleva a cabo la reacción con amoniaco en presencia de altas concentraciones de ácido fórmico, entonces se forma formiato de amonio que en el procesamiento en el marco de la denominada reacción de Leuckhart-Wallach (véase a tal fin Leuckart, R. Chemische Berichte 1885, 18, 2341) conduce a fuerte formación de productos secundarios (aminas alifáticas).

35 Se pueden procesar soluciones de ácido fórmico (proporción de ácido fórmico de 5 a 75% en peso) con proporción de formaldehído y de metanol comparativamente bajas (respectivamente < 5% en peso) por destilación con coste y consumo de energía muy altos o bien se pueden reciclar térmicamente.

40 La preparación pretendida de formiato de potasio a partir de solución de formaldehído con contenidos en ácido fórmico bajos se describe en la bibliografía. El documento WO 96/01248 describe un procedimiento para la preparación de formiato de potasio a partir de solución de formaldehído acuosa. Pero este procedimiento muestra considerables debilidades. Son significativas estas en el campo de seguridad de la reacción ya que se dispone la solución de formaldehído acuosa y se dosifica la solución de hidróxido de potasio. En experimentos de laboratorio esta forma de proceder conduce al riesgo considerable de una reacción aldólica no controlada (exotermia). La falta de un inhibidor de la aldolización actúa igualmente de forma negativa sobre la calidad (color, olor) de la solución de formiato de potasio generada. Adicionalmente el procedimiento descrito refleja una conducción de la reacción que se desarrolló en ocasiones que como eficiencia energética no ha influido todavía en el desarrollo del procedimiento. En primer lugar se enfría según el procedimiento según el documento WO 96/01248 durante la adición de la base –no al fina para desfavorecer que tenga lugar una aldolización– y luego se calienta de nuevo para la separación por destilación del metanol formado.

45 En el documento DE 41 26 730 A1 se describe un procedimiento de preparación de formiato de calcio a partir de solución de formaldehído diluido. Los inhibidores usados en este procedimiento se tienen que separar sin embargo en procedimientos costosos, la realización de la reacción es igualmente ineficiente en lo referente al consumo de energía.

Es objetivo de la presente invención la preparación de un procedimiento eficiente en costes y en particular en energía para el procesamiento de mezclas, de forma particular mezclas acuosas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de mezclas que contienen ácido fórmico, formaldehído, metanol y dado el caso agua.

Es objeto de la invención en una primera forma de realización un procedimiento para el procesamiento de mezclas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol, que se caracteriza porque la proporción de ácido fórmico se transforma directamente con base en el formiato correspondiente y al mismo tiempo se transforma la proporción de formaldehído tras dismutación en presencia de hidróxido alcalino o alcalinotérreo en ácido fórmico y metanol.

10 La presente invención describe un procedimiento para el procesamiento de mezclas mediante reacción con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos concentrados particularmente acuosos, en los que se transforma la proporción de formaldehído mediante dismutación en ácido fórmico y metanol, se neutraliza todo el ácido fórmico dando los formiatos correspondientes y se puede separar fácilmente el metanol formado por destilación. Al mismo tiempo se pueden transformar y separar las impurezas no deseadas como, por ejemplo, compuestos de amina orgánicos en  
15 sustancias que se puedan usar. Los formiatos alcalinos o alcalinotérreos obtenidos son productos cuestionados en múltiples aplicaciones, el metanol formado se puede recuperar junto con el metanol contenido ya en la solución de nuevo al circuito de sustancia. La proporción de agua contiene solo una proporción muy pequeña de compuestos orgánicos y por tanto se tiene que eliminar en plantas biológicas de aguas residuales.

20 El procedimiento se basa en la reacción de formaldehído con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos para dar ácido fórmico y metanol. 1 mol de formaldehído desprotona aquí hasta 0,5 mol de ácido fórmico y 0,5 mol de metanol. La dismutación es catalizada por los hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos correspondientes, el ácido fórmico que se genera reacciona inmediatamente con formación de agua dando los formiatos correspondientes, mientras que el metanol que se genera junto con el metanol ya contenido en la solución se puede separar por destilación fácilmente. El ácido fórmico contenido en las soluciones reacciona inmediatamente con los hidróxidos alcalinos o  
25 alcalinotérreos dando los formiatos correspondientes. Esto implica que se disponen los hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos correspondientes.

30 Como hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos se pueden usar de forma particular hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio. A partir de estos se generan luego formiato de sodio, formiato de potasio o diformiato de calcio. Estos productos son de uso múltiple, por ejemplo, como aditivos de piensos, coadyuvantes de sililación, aceleradores de solidificación o de fraguado en materiales combinados con cemento como pegamentos para alicatar, anticongelantes para aviación, conservantes para alimentos o piensos o como aditivo en la explotación de petróleo. El metanol que se genera se puede separar por destilación sin gran gasto en mayor pureza y reutilizarse como materia prima para la producción de formaldehído, como soporte de carbono para equipos de clarificación o como alimentos. Las aguas residuales que se generan están poco cargadas orgánicamente y prácticamente ya no  
35 contienen formaldehído tóxico y se pueden eliminar por tanto de forma sencilla mediante instalaciones de depuración biológica de aguas residuales.

40 Según una forma de realización preferida de la presente invención se usa un inhibidor frente a la condensación aldólica que discurre en paralelo de formaldehído, de forma particular presente con el hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. Se usa con especial preferencia en el sentido de la presente invención a este respecto el tetraborato de sodio, de forma particular el decahidrato ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Con ello se evita de forma particular una posible aparición de coloración amarilla o marrón durante la reacción.

45 Para la dismutación de formaldehído en ácido fórmico y metanol se requiere principalmente al menos una cantidad equimolar de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. Debido a que a este respecto se trata sin embargo de una reacción en equilibrio se usa para el desplazamiento del equilibrio en la dirección de los productos preferiblemente un exceso, de forma particular un gran exceso de cantidad de sustancia de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. Se usa, en particular se dispone, con especial preferencia en el sentido de la presente invención un exceso de cantidad de sustancia de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo de al menos 10% en moles.

Con especial preferencia se prefiere llevar a cabo la reacción de acuerdo con la invención a presión elevada. Esta se forma de manera autónoma debido a la exotermia de la reacción, pero también se puede generar a propósito.

50 **Ejemplos:**

En función de los ejemplos siguientes se aclara el procedimiento de acuerdo con la invención adicionalmente:

**Ejemplo 1:**

Procesamiento de una solución acuosa de ácido fórmico con 70,2% en peso de ácido fórmico, 5,3% en peso de formaldehído y 5,3% en peso de metanol dando solución de formiato de potasio

5 En un recipiente agitado de 1 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y columna de destilación de 10 cm se dispusieron 5,0 mol de hidróxido de potasio en forma de 560 g de solución acuosa al 50% en peso y 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). Se dosificó a esta solución con agitación en aproximadamente 60 minutos 282 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 4,3 mol de ácido fórmico (que corresponde a 198 g), 0,5 Mol formaldehído (que corresponde a 15 g) y 0,5 mol de metanol (que corresponde a 15 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de potasa cáustica x 0,9.

15 La solución de reacción se calentó a este respecto muy fuertemente y comenzó a hervir. Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 60 minutos a esta temperatura y con ligero reflujo. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% y a continuación se separó un destilado de aprox. 70% en peso (0,75 mol) de metanol y 30% en peso de agua. De la solución que quedó se separó una cantidad de agua tal que quedaron aproximadamente 600 g de una solución al 70% en peso de formiato de potasio en el recipiente de agitación.

**Ejemplo 2:**

20 Procesamiento de una mezcla acuosa de ácido fórmico / formaldehído / metanol con 0,4% en peso de ácido fórmico, 24% en peso de formaldehído y 2% en peso de metanol dando solución de formiato de potasio

25 En un recipiente de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y columna de destilación de 10 cm se dispusieron 5,0 mol de hidróxido de potasio en forma de 560 g solución acuosa al 50% en peso y 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). Se dosificó a esta solución con agitación en aproximadamente 60 minutos 1.100 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 0,1 mol de ácido fórmico (que corresponde a 4,4 g), 8,8 mol de formaldehído (que corresponde a 264 g) y 0,7 mol de metanol (que corresponde a 22 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de potasa x 0,9.

30 La solución de reacción se calentó a este respecto y comenzó a hervir. Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 60 minutos a esta temperatura y con ligero reflujo. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% en peso y a continuación se separó un destilado de aproximadamente 70% en peso (0,8 mol) de metanol y 30% en peso de agua. De la solución que quedó se separó una cantidad de agua tal que quedaron aproximadamente 840 g de una solución de formiato de potasio al 70% en peso en el recipiente agitado.

**Ejemplo 3:**

Procesamiento de una solución acuosa de ácido fórmico con 66,6% en peso de ácido fórmico, 6,2% en peso de formaldehído y 5,2% en peso de metanol dando solución de formiato de sodio

40 En un recipiente agitado de 1 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y columna de destilación de 10 cm se dispusieron 5,0 mol de hidróxido de sodio en forma de 400 g solución acuosa al 50% en peso y 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). Se dosificó a esta solución con agitación en aproximadamente 60 minutos 290 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 4,2 mol de ácido fórmico (que corresponde a 193 g), 0,6 mol de formaldehído (que corresponde a 18 g) y 0,5 mol de metanol (que corresponde a 15 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de potasa cáustica x 0,9.

50 La solución de reacción se calentó a este respecto muy fuertemente y comenzó a hervir. Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 60 minutos a esta temperatura y con ligero reflujo. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% en peso y a continuación se separó un destilado de aproximadamente 70% en peso (0,8 mol) de metanol y 30% en peso de agua. De la solución que quedó se separó una cantidad de agua tal que quedaron aproximadamente 680 g de una solución de formiato de sodio al 50% en peso en el recipiente agitado.

**Ejemplo 4:**

Procesamiento de una solución acuosa de ácido fórmico con 66,6% en peso de ácido fórmico, 6,2% en peso de formaldehído y 5,2% en peso de metanol dando formiato de calcio

5 En un recipiente agitado de 1 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y columna de destilación de 10 cm se dispusieron 2,5 mol de hidróxido de calcio en forma de 462,5 g de una suspensión acuosa al 40% en peso de 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). A esta suspensión se dosificó con agitación en aproximadamente 60 minutos 290 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 4,2 mol de ácido fórmico (que corresponde a 193 g), 0,6 mol de formaldehído (que corresponde a 18 g) y 0,5 mol de metanol (que corresponde a 15 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de hidróxido de calcio x 1,8.

15 La solución de reacción se calentó a este respecto muy fuertemente y comenzó a hervir. Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 180 minutos a esta temperatura y con ligero reflujo. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% en peso y a continuación se separó un destilado de aproximadamente 70% de metanol (0,8 mol) y 30% de agua. La suspensión que quedó se evaporó y se secó complemente. Resultaron aproximadamente 325 g de diformiato de calcio seco en forma de cristales blancos.

**Ejemplo 5:**

20 Procesamiento de una mezcla acuosa de ácido fórmico / formaldehído / metanol con 0,4% de ácido fórmico, 24% formaldehído y 2% de metanol dando diformiato de calcio

25 En un recipiente agitado de 1 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y columna de destilación de 10 cm se dispusieron 2,5 mol de hidróxido de calcio en forma de 462,5 g de una suspensión acuosa al 40% en peso y 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). A esta suspensión se dosificó con agitación en aproximadamente 60 minutos 1.100 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 0,1 mol de ácido fórmico (que corresponde a 4,4 g), 8,8 mol de formaldehído (que corresponde a 264 g) y 0,7 mol de metanol (que corresponde a 22 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de hidróxido de calcio x 1,8.

30 La solución de reacción se calentó a este respecto muy fuertemente y comenzó a hervir. Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 180 minutos a esta temperatura y con ligero reflujo. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% en peso y a continuación se separó un destilado de aproximadamente 70% (0,8 mol) en peso de metanol y 30% en peso de agua. La suspensión que quedó se evaporó y se secó complemente.

Resultaron aproximadamente 325 g de formiato de calcio seco en forma de cristales blancos.

**Ejemplo 6:**

Procesamiento de una solución acuosa de ácido fórmico con 70,2% en peso de ácido fórmico, 5,3% en peso de formaldehído y 5,3% en peso de metanol dando solución de formiato de potasio

40 En un recipiente de presión de acero inoxidable de 1 l con dispositivo de dosificación, camisa de calentamiento y de enfriamiento y refrigerante de vapores de 20 cm bloqueable se dispusieron 5,0 mol de hidróxido de potasio en forma de 560 g solución acuosa al 50% en peso y 1,90 g (0,005 mol) de tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). Se dosificó a esta solución con agitación en aproximadamente 60 minutos 282 g de la mezcla de ácido fórmico a procesar, que contenía 4,3 mol de ácido fórmico (que corresponde a 198 g), 0,5 mol de formaldehído (que corresponde a 15 g) y 0,5 mol de metanol (que corresponde a 15 g). En el cálculo de la cantidad añadida se debe prestar atención a que la suma de cantidad de sustancia en mol de ácido fórmico + (formaldehído / 2) sea respectivamente igual a la cantidad de sustancia en moles de potasa cáustica x 0,9.

45 Se calentó la solución de reacción a este respecto muy fuertemente hasta 120° C. Se generó una presión de aproximadamente 400 kPa (4 bar). Finalizada la adición de la mezcla de ácido se mantuvo durante 60 minutos a esta temperatura. Se ajustó el valor de pH a aproximadamente 9 a 10 con aproximadamente 24 g (0,5 mol) de ácido fórmico en forma de solución al 94% y a continuación se descomprimió la presión existente de forma controlada en

el refrigerante de vapores. A este respecto se separó en primer lugar un destilado de aproximadamente 70% en peso de metanol (0,75 mol) y 30% en peso de agua, para transferir de nuevo al circuito de sustancia. La solución de reacción se enfrió a este respecto a aproximadamente 100<sup>o</sup> C. De la solución que quedó se separó por destilación una cantidad de agua tal que quedaron aproximadamente 600 g de una solución de formiato de sodio al 70% en peso en el recipiente agitado.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para el procesamiento de mezclas que contienen ácido fórmico, formaldehído y metanol, **caracterizado porque** se transforma la proporción de ácido fórmico con una base directamente en el formiato correspondiente y al mismo tiempo la proporción de formaldehído tras dismutación en presencia de hidróxido alcalino o alcalinotérreo en ácido fórmico y metanol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa como base soluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o suspensiones de hidróxido de calcio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** se usa tetraborato de sodio como inhibidor.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo respectivamente en un exceso de cantidad sustancia de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo, de forma particular en exceso de cantidad de sustancia de al menos 10% en moles.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en reactores resistentes a la presión y de forma particular el aumento de temperatura y de presión resultante de la entalpía de reacción se usa tras conclusión de la reacción por descompresión controlada para la destilación de mezclas de metanol/agua.