



Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 28 mai 1982 à 15 h. 20

au Service de la Propriété industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* MM. Ilya I. MOISEEV, Oleg A. TAGAEV, Nikolai M. ZHAVORONKOV, Jury A. PAZDERSKY, Vitaly F. KOCHUBEI, Igor V. KALECHITS, Evgeny N. MOKRY, Vladimir P. SKACHKO, et Vasily V. LETSJUK
resp. : ulitsa Khalturinskaya 9, korpus 3, kv 65, Moscou, ulitsa Pushkina, 30, kv. 1, Lvovskaya oblast, Borislav, ulitsa Ryleeva, 6, kv. 12, Moscou, ulitsa Lenina 49, kv. 10, Lvovskaya oblast, Borislav ulitsa Lenina, 12, kv. 47, Lvovskaya oblast, Borislav Semenovskaya naberezhnaya, 3/1, korpus 1, kv. 56a, Moscou, ulitsa Kotsjubinskogo, 9, kv. 3, Lvov, ulitsa Gorkogo 20, kv. 43, Lvovskaya oblast, Borislav, ulitsa Gorkogo, 22, kv. 2, Lvovskaya oblast, Borislav, (Union des Républiques Socialistes Soviétiques)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

Un brevet d'invention pour : Procédé de préparation d'acide formique et produit ainsi obtenu,

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 novembre 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

000007

25.1.46

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

ILYA IOSIFOVICH MOISEEV

OLEG ALEXEEVICH TAGAEV

NIKOLAI MIKHAILOVICH ZHAVORONKOV

JURY ANTONOVICH PAZDERSKY

VITALY FEODOSIEVICH KOCHUBEI

IGOR VADIMOVICH KALECHITS

EVGENY NIKOLAEVICH MOKRY

VLADIMIR PETROVICH SKACHKO

VASILY VLADIMIROVICH LETSJUK

pour :

"Procédé de préparation d'acide formique et produit
ainsi obtenu"



"Procédé de préparation d'acide formique et produit ainsi obtenu"

La présente invention concerne le domaine de la synthèse des produits organiques principaux, et plus précisément, des procédés de préparation d'acide formique. L'acide formique est largement utilisé en tant que matière première dans la production des préparations pharmaceutiques, du diméthylformamide, de l'oxamide, des fongicides, des herbicides, des insecticides ainsi que dans l'industrie du cuir et pour la conservation des produits. L'utilisation la plus importante actuelle de l'acide formique est la conservation des aliments verts d'élevage.

On connaît un procédé de préparation d'acide formique par hydrolyse du méthylformiate avec de l'eau en présence d'un catalyseur de type acide, notamment d'un acide minéral, à une température de 150 à 400 °C et à des pressions élevées; on utilise alors comme catalyseur l'acide sulfurique. L'hydrolyse est effectuée en continu (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2160064 publié le 30.05.1939, cl. 260-542).

L'inconvénient du procédé indiqué tient à l'emploi d'un catalyseur inorganique en phase homogène, ce fait rendant compliqué son isolement dans le produit de catalyse et, par conséquent, le produit visé, l'acide formique, se voit pollué. En outre, un autre inconvénient dudit procédé est la nécessité de créer

des conditions sévères dans lesquelles s'effectue le processus (température et pression élevées), vu l'activité insuffisante du catalyseur.

On connaît également un procédé de préparation
5 d'acide formique par hydrolyse du méthylformiate à une température de 55 à 62°C, en présence d'un catalyseur de type acide, à savoir du sulfocationite très acide à base de copolymère de styrène et de 8 % en poids de divinylbenzène. Le procédé est réalisé dans un réacteur
10 rempli du cationite indiqué, par admission continue à écoulement direct de l'eau et du méthylformiate dans un rapport en mole de 14/1 respectivement. Suivant le procédé indiqué on atteint un taux de conversion de 90% de méthylformiate (M.I. Vysotsky, M.M.Ketslakh,
15 A.I.Rotanova" Revue de la chimie appliquée", 1967, v.40 n° 11, pp. 2552-2555).

L'inconvénient principal du procédé susmentionné est une forte consommation d'eau pour l'hydrolyse du méthylformiate afin d'atteindre un haut taux de con-
20 version du méthylformiate.

L'eau excédentaire dilue les produits d'hydrolyse, ce qui réduit le rendement en le produit visé suivant le volume réactionnel. En réalisant le processus par le procédé indiqué, on obtient un produit d'hydro-
25 lyse contenant 15% au plus d'acide formique, ce qui correspond à la composition équi pondérante. L'isolement de l'acide formique dans le produit d'hydrolyse indiqué est désavantageux au point de vue économique et compliqué au point de vue technologique.

30 Le procédé le plus proche au sens technique est le procédé de préparation d'acide formique par hydrolyse de méthylformiate avec de l'eau, dans un rap-



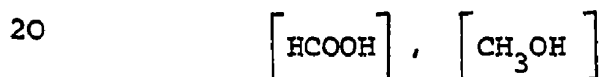
port en mole de 1/0,3-3 respectivement, à une température de 60 à 150°C et à une pression de 3 à 8 bar (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3907884 publié le 23.09.1975, cl. 260-542). Le processus est réalisé

5 en continu ou périodiquement en ajoutant dans le mélange de départ une quantité catalytique d'acide formique. On introduit dans le mélange, pour l'homogénéisation du mélange de départ de méthylformiate et d'eau, 3 à 30%

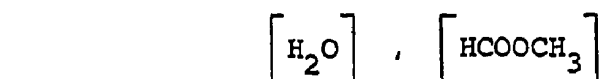
10 en poids de méthanol (celui-ci comme l'acide formique est aussi un produit de l'hydrolyse du méthylformiate). Suivant ce procédé on effectue l'hydrolyse du méthylformiate dans un réacteur dans lequel se produit un brassage idéal avec l'obtention du produit d'hydrolyse qui est un mélange d'acide formique, de méthylformiate,

15 de méthanol et d'eau dans des concentrations proches des concentrations équipondérantes.

Comme on le sait, l'équilibre de la réaction de l'hydrolyse du méthylformiate est déplacée dans le sens de formation des corps initiaux :



$$K = \text{-----} = 0,225^{\pm} 0,030,$$



K étant la constance d'équilibre.

De ce fait, dans le produit d'hydrolyse dont la composition est voisine de la composition équipondérante, la teneur en acide formique ne dépasse pas

30 15% en poids ce qui rend difficile son isolement.

Les inconvénients du procédé indiqué sont un bas taux de conversion du méthylformiate initial



(non supérieur à 60%) avec le rapport eau/méthylformiate dans le mélange de départ de 3/1 respectivement, un bas rendement en acide formique ne dépassant pas 55 g/h pour 1 litre du volume réactionnel, un bas rendement en acide formique égal à 169,1 g par kg du mélange réactionnel de départ, ainsi qu'une application d'une haute pression (3-8 bar).

Le but de l'invention est d'éliminer les inconvénients indiqués.

On s'est proposé dans le procédé de préparation d'acide formique consistant en une hydrolyse du méthylformiate par de l'eau, leur rapport en mole étant de 1/1-3 respectivement, sous chauffage et en présence d'un catalyseur de type acide, le processus étant réalisé en continu, de modifier les conditions du processus de façon à permettre d'élever la teneur du produit d'hydrolyse en acide formique, d'augmenter le taux de conversion du méthylformiate en acide formique et d'élever la productivité du processus.

La solution suivant l'invention consiste en ce qu'on effectue l'hydrolyse dans un réacteur vertical de type colonne à deux zones, à la pression atmosphérique et par admission à contre-courant de l'eau dans la zone supérieure du réacteur, remplie de sulfocatonite très acide à base de copolymère de styrène et de 2 à 8 % en poids de divinylbenzène à titre de catalyseur, et du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur; dans la zone supérieure du réacteur l'hydrolyse s'effectue alors à une température de 60 à 100°C avec une évacuation simultanée à partir de la zone supérieure d'un mélange de méthylformiate non entré en réaction et de méthanol formé, et dans la zone inférieure

du réacteur l'hydrolyse s'effectue par autocatalyse, en présence d'acide formique arrivant de la zone supérieure, à un $\text{pH} < 1,9$ et à une température de 100 à 107°C, avec une évacuation simultanée à partir de la zone inférieure d'un mélange d'eau, d'acide formique et de méthanol dans lequel on isole l'acide formique; on évacue alors de la zone supérieure du réacteur 70 à 99 % de méthanol de la quantité totale de méthanol formé dans le réacteur et, à partir de la zone inférieure, on évacue 1 à 30 % de méthanol.

Le procédé suivant l'invention permet de réunir dans le réacteur le processus chimique (hydrolyse du méthylformiate) et le processus d'échange de masse et d'évacuer séparément du réacteur un mélange de méthylformiate et de méthanol et un mélange d'acide formique, de méthanol et d'eau. Ceci permet de déplacer l'équilibre de la réaction d'hydrolyse dans le sens de la formation du produit visé et d'atteindre un taux de conversion de 56,3 à 98 % du méthylformiate dans des conditions ménagées (température non supérieure à 107°C, pression atmosphérique) avec un rapport en mole méthylformiate/eau de 1/1-3 respectivement.

Il est très important dans le procédé de préparation d'acide formique suivant l'invention de partager le réacteur en zones selon la température.

Le régime de température dans la zone supérieure du réacteur est choisi de façon que, dans cette zone, se déroulent simultanément les processus suivants :

1) hydrolyse avec formation d'un produit d'hydrolyse liquide constitué par de l'acide formique, du méthanol, du méthylformiate non entré en réaction et de l'eau;

2) séparation par distillation, à partir du produit d'hydrolyse indiqué, du mélange de méthylformiate non entré en réaction et de méthanol (70 à 99% de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et évacuation de ce mélange à partir du réacteur;

3) écoulement du mélange liquide d'acide formique, d'eau et de résidu de méthanol non chassé par la distillation dans la zone inférieure du réacteur.

Un abaissement de la température dans la partie supérieure du réacteur au-dessous de 60°C aboutit à une altération des conditions de distillation du mélange de méthanol et de méthylformiate, et par conséquent, à une réduction du taux de conversion du méthylformiate et de la productivité du processus. En outre, à une température inférieure à 60°C, la vitesse de l'hydrolyse du méthylformiate se voit brusquement réduite ce qui réduit de même la productivité du processus.

Une augmentation de la température dans la zone supérieure du réacteur au-dessus de 100°C conduit à l'altération des conditions de distillation du mélange de méthanol et de méthylformiate dans la zone supérieure du réacteur par suite de l'augmentation, à ces températures, de la volatilité de l'eau et de l'acide formique, ce qui entraîne une réduction du taux de conversion du méthylformiate et de la productivité du processus.

Le régime de température de la zone inférieure du réacteur est choisi de façon à assurer à la pression atmosphérique une vitesse suffisamment élevée de l'hydrolyse du méthylformiate dans cette zone et d'obtenir à la sortie du réacteur un mélange d'acide formique, de méthanol et d'eau, de préférence à une concentration non inférieure à 50 % en poids. Etant donné que



l'hydrolyse dans la zone inférieure du réacteur s'effectue par autocatalyse, l'abaissement de la température au-dessous de 100°C n'est pas avantageux, vu la réduction de la vitesse de l'hydrolyse. Une augmentation de la température dans la zone inférieure du réacteur à plus de 107°C n'est pas désirable, étant donné que, dans ce cas, tous les constituants du mélange réactionnel, y compris l'acide formique, sont en phase vapeur ce qui réduit brusquement la productivité du processus (la vitesse de l'hydrolyse en phase vapeur est sensiblement inférieure à celle de l'hydrolyse en phase liquide).

Il n'est pas moins important dans le procédé suivant l'invention de l'hydrolyse du méthylformiate d'utiliser, dans la zone supérieure du réacteur, un catalyseur hétérogène, notamment du sulfocationite très acide à base de copolymère de styrène et de 2-8% en poids de divinylbenzène. Ceci élimine la nécessité d'admission avec de l'eau soit d'acide formique soit d'un acide minéral et, de ce fait, le processus technologique se voit simplifié et la productivité du procédé augmentée.

Les avantages d'utilisation du sulfocationite très acide à titre de catalyseur sont son isolement facile dans la masse réactionnelle et son activité élevée dans les réactions de type ionique auxquelles appartient également l'hydrolyse du méthylformiate. Les exigences essentielles auxquelles doit répondre le cationite utilisé dans le procédé suivant l'invention sont une résistance mécanique et une tenue chimique suffisantes ainsi que de bonnes propriétés cinétiques et une activité élevée dans l'hydrolyse du

méthylformiate. Une teneur en divinylbenzène de la base copolymère du sulfocationite inférieure à 2% en poids altère fortement la résistance mécanique et la tenue chimique du cationite ce qui diminue son aptitude au fonctionnement. Si la base copolymère du cationite contient plus de 8% en poids de divinylbenzène son activité d'échange de masse et les propriétés cinétiques s'altèrent, ce fait réduisant également sa productivité.

Comme il a été dit plus haut, l'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur s'effectue par autocatalyse, en présence d'acide formique arrivant de la zone supérieure, à un $\text{pH} < 1,9$.

Lorsque le pH est égal ou supérieur à 1,9, la concentration des protons dans le mélange réactionnel dans la zone inférieure du réacteur est insuffisante pour la réalisation de l'hydrolyse du méthylformiate.

En réalisant le processus par le procédé suivant l'invention on obtient une concentration de l'acide formique dans le mélange, à la sortie de la zone inférieure du réacteur, égale à 56-86% en poids et un rendement en acide formique par litre de volume réactionnel de 395,7-735,0 g/h. Le rendement en acide formique est de 254,8 à 470,2 g par kg de matière première de départ.

Le procédé de préparation d'acide formique par hydrolyse du méthylformiate s'effectue dans un réacteur vertical à deux zones de type colonne, à la pression atmosphérique.

On charge, dans la zone supérieure du réacteur munie d'une chemise thermostatique, le sulfocationite très acide préalablement activé et on porte la température dans cette zone à 60-100°C. Dans la zone inférieure du réacteur dotée également d'une chemise

6

thermostatique on maintient une température de 100 à 107°C. Dans la zone supérieure on admet en continu sur la couche de cationite de l'eau et dans la zone inférieure du réacteur on introduit en continu, à contre-

5 courant, le méthylformiate, le rapport en mole eau/méthylformiate étant égal à 1-3/1 respectivement. L'eau s'écoulant du haut en bas à travers la couche de cationite entre en contact avec les vapeurs de méthylformiate en formant un produit d'hydrolyse liquide composé

10 de l'acide formique, du méthanol, du méthylformiate non entré en réaction et de l'eau. Le méthanol à une température de 60 à 100°C dans la zone supérieure du réacteur (70-99% de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) en mélange avec le méthylformiate

15 non entré en réaction est chassé par distillation du produit d'hydrolyse et est évacué en continu, sous forme de vapeur, à partir de la zone supérieure du réacteur. Les vapeurs de méthylformiate et de méthanol sont condensées dans un déflegmateur et le produit de

20 condensation est recueilli dans un collecteur pour le mélange méthanol-méthylformiate.

Le mélange liquide d'acide formique, d'eau et de résidu de méthanol non chassé par la distillation s'écoule de la zone supérieure du réacteur dans la zone

25 inférieure dans laquelle, à un $\text{pH} < 1,9$ et à une température de 100 à 107°C, il entre en contact avec les vapeurs de méthylformiate admises d'en bas. Il s'effectue alors une hydrolyse du méthylformiate par autocatalyse. A partir de la zone inférieure du réac-

30 teur est évacuée en continu une solution aqueuse d'acide formique très concentrée (1 à 30 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur), qui est



recueillie dans un collecteur. L'acide formique est isolé de la solution indiquée par des procédés connus, par exemple par rectification.

5 Le sulfocationite très acide utilisé à titre de catalyseur dans le procédé suivant l'invention est activé par le processus connu suivant.

Pour purifier le sulfocationite technique des impuretés organiques et minérales à bas poids moléculaire, on le lave plusieurs fois avec de l'eau, ensuite avec une solution aqueuse 3N d'acide chlorhydrique jusqu'à une élimination complète de l'impureté de fer (contrôle réalisé à l'aide du rhodanite d'ammonium). Ensuite le cationite subit un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à un pH constant de l'eau de lavage, avec une solution aqueuse à 10 % de chlorure de sodium, avec de l'eau et de nouveau avec une solution aqueuse 3N d'acide chlorhydrique. Ce traitement assure "l'entraînement" du réseau tridimensionnel réticulaire du polymère. Un critère fiable de l'achèvement de la préparation de la forme H du sulfocationite est l'obtention d'une concentration en l'acide chlorhydrique dans la solution, après le lavage du cationite, qui soit égale à 3 g-équivalent/l. Après cette opération on lave le sulfocationite avec de l'eau jusqu'à 15 une réaction neutre en présence de méthylorange et on le dessèche.

20

25

Le procédé suivant l'invention est de réalisation technologique simple avec utilisation d'un catalyseur accessible (cf. K.M. Soldadze "Composés échangeurs d'ions macromoléculaires" Moscou, Edt. Goskhimizdat, 1960) et il permet de réaliser une hydrolyse avec un taux de conversion élevé du méthylformiate

30



et une haute productivité du matériel technique
(395,7-735,0 g/h par litre du volume réactionnel, calculé par rapport à l'acide formique).

5 D'autres avantages et caractéristiques de
l'invention seront mieux compris à la lecture de la
description qui va suivre d'exemples de réalisation
concrets, non limitatifs.

Exemple 1.

10 Pour une production continue d'acide formique par hydrolyse du méthylformiate on utilise un réacteur cylindrique vertical en verre du type d'une colonne de 650 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre.

On charge dans la zone supérieure du réacteur, doté d'une chemise thermostatique de type dynamique, le sulfocationite très acide activé à base de copolymère de styrène et de 3 % en poids de divinylbenzène. La hauteur de la couche de cationite est de 150 mm. Le poids du cationite chargé dans le réacteur est de 57 g. Dans la zone inférieure du réacteur, munie d'une chemise thermostatique de type dynamique, on charge un garnissage, à savoir des anneaux de Raschig de 5x5 mm. La zone supérieure du réacteur est ajustée par voie thermostatique à 80°C, la zone inférieure à 107°C. La pression dans le réacteur est la pression atmosphérique. On admet en continu dans le réacteur (dans la zone supérieure) 120 g/h (6,66 moles/h) d'eau et dans la zone inférieure 199,2 g/h (3,32 moles/h) de méthylformiate. Le rapport en mole eau/méthylformiate est égal à 2/1 respectivement.

30 L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone supérieure du réacteur s'effectue à la température de 80°C, en présence du sulfocationite très acide indiqué,

et dans la zone inférieure du réacteur l'hydrolyse est réalisée par autocatalyse, en présence de l'acide formique qui provient de la zone supérieure et qui présente un $\text{pH} \approx 1,3$ et une température de 107°C .

5 On évacue en continu à partir de la zone supérieure du réacteur $108,3 \text{ g/h}$ d'un mélange composé de $85,2 \%$ en poids de méthanol (ce qui correspond à $94,4 \%$ de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de $14,8 \%$ en poids de méthylformiate non
10 entré en réaction. On évacue en continu, à partir de la zone inférieure du réacteur, $210,9 \text{ g/h}$ d'un mélange composé de $66,6 \%$ en poids d'acide formique, de $30,8 \%$ en poids d'eau et de $2,6 \%$ en poids de méthanol (ce qui correspond à $5,6 \%$ de la quantité totale du méthanol
15 formé dans le réacteur). On isole du mélange indiqué (évacué de la zone inférieure du réacteur) $140,5 \text{ g/h}$ d'acide formique par rectification en deux étapes, avec formation d'un azéotrope intermédiaire.

La composition des produits évacués du réac-
20 teur est déterminée par chromatographie. Le taux de conversion du méthylformiate de départ est de 92% . Le rendement en acide formique est de $440,0 \text{ g}$ par kg de corps initiaux. Le rendement en acide formique par litre de volume réactionnel est égal à $687,8 \text{ g/h}$.

25 Exemple 2.

Le processus est réalisé comme dans l'exemple 1, à cette différence près que la zone supérieure du réacteur est ajustée de manière thermostatique à la température de 60°C et la zone inférieure à 100°C .

30 On admet en continu, dans la zone supérieure du réacteur, 120 g/h d'eau et, dans la zone inférieure, $199,2 \text{ g/h}$ de méthylformiate. Le rapport en mole eau/

méthylformiate est égal à 2/1 respectivement.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure est réalisée par autocatalyse, en présence de l'acide formique arrivant de la zone supérieure, à un
5 pH de 1,5 et à la température de 100°C.

On évacue en continu de la zone supérieure du réacteur 96,6 g/h d'un mélange composé de 63,6 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 70,6 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de 36,4 %
10 en poids de méthylformiate non entré en réaction. On évacue en continu de la zone inférieure du réacteur 222,6 g/h d'un mélange constitué de 56,5 % en poids d'acide formique, de 31,8 % en poids d'eau et de 11,7 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 29,4 % de la
15 quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de départ est de 82,3 %. Le rendement en acide formique est de 394 g par kg de substances de départ. La productivité par litre du volume réactionnel, calculée par rapport à
20 l'acide formique, est de 615,9 g/h.

Exemple 3.

On réalise le processus comme dans l'exemple 1, à cette différence près que la zone supérieure du réacteur est ajustée de manière thermostatique à la
25 température de 100°C et la zone inférieure à 107°C.

On admet en continu, dans la zone supérieure du réacteur, 120 g/h d'eau et, dans la zone inférieure, on introduit en continu 199,2 g/h de méthylformiate. Le rapport en mole eau/méthylformiate est de 2/1 respec-
30 tivement.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure est réalisée par autocatalyse, en présence

de l'acide formique provenant de la zone supérieure du réacteur, à $\text{pH} = 1,8$ et à la température de 107°C .

On évacue en continu à partir de la zone supérieure du réacteur 143,7 g/h d'un mélange composé
5 de 35,8 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 91,7 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de 64,2 % en poids de méthylformiate non entré en réaction. De la zone inférieure du réacteur on évacue en continu 173,4 g/h d'un mélange composé
10 de 46,6 % en poids d'acide formique, de 50,7 % en poids d'eau et de 2,7 % en poids de méthanol (ceci correspond à 8,3 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de
15 départ est égal à 56,3 %. Le rendement en acide formique est de 254,8 g par kg de réactifs de départ. La productivité de 1 litre du volume réactionnel calculée par rapport à l'acide formique est de 395,7 g/h.

Exemple 4.

20 L'hydrolyse du méthylformiate s'effectue comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on admet l'eau et le méthylformiate dans le réacteur dans un rapport en mole de 1/1 et qu'on utilise un sulfocationite très acide à base de copolymère de styrène et
25 de 2 % en poids de divinylbenzène. La zone supérieure du réacteur est ajustée de manière thermostatique à la température de 80°C et la zone inférieure à la température de 103°C .

On admet en continu, dans la zone supérieure,
30 60 g/h (3,33 moles/h) d'eau et, dans la zone inférieure, 199,2 g/h (3,32 moles/h) de méthylformiate.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone

inférieure s'effectue par autocatalyse, en présence de l'acide formique arrivant de la zone supérieure à $\text{pH} = 1,2$ et à la température de 103°C .

On évacue en continu de la zone supérieure du réacteur 127,1 g/h d'un mélange constitué de 60,8 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 97 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de 39,2 % en poids de méthylformiate non entré en réaction. De la zone inférieure on évacue en continu 132,1 g/h d'un mélange composé de 86,7 % en poids d'acide formique, de 11,5 % en poids d'eau et de 1,8 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 3 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de départ est égal à 75,0 %. Le rendement en acide formique est de 441,9 g par kg de réactifs de départ. La productivité de 1 litre du volume réactionnel calculée relativement à l'acide formique est de 560,9 g/h.

Exemple 5.

Le processus est réalisé comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on introduit l'eau et le méthylformiate dans le réacteur dans un rapport en mole de 3/1 respectivement et qu'on utilise du sulfonationite très acide à base de copolymère de styrène et de 2 % en poids de divinylbenzène. La zone supérieure du réacteur est ajustée de manière thermostatique à la température de 80°C , et la zone inférieure à 103°C .

On admet en continu dans la zone supérieure du réacteur 180 g/h (10 mole/h) d'eau et dans la zone inférieure 199,2 g/h (3,32 mole/h) de méthylformiate.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur est réalisée par autocatalyse,

en présence d'acide formique arrivant de la zone supérieure à un pH de 1,5 et à la température de 103°C.

On évacue de la zone supérieure, en continu, 104,6 g/h d'un mélange composé de 91,0 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 94% de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de 9,0 % en poids de méthylformiate non entré en réaction. On évacue en continu de la zone inférieure du réacteur 274,6 g/h d'un mélange de 53,0 % en poids d'acide formique, de 44,8 % en poids d'eau et de 2,2 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 6% de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de départ est égal à 95,3 %. Le rendement en acide formique est de 383,7 g par kg de réactifs de départ. La productivité de 1 litre du volume réactionnel calculée par rapport à l'acide formique est de 712,5 g/h.

Exemple 6

L'hydrolyse du méthylformiate s'effectue comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on utilise un sulfocationite très acide à base de copolymère de styrène et de 8 % en poids de divinylbenzène. La zone supérieure du réacteur est ajustée de manière thermostatique à 80°C et la zone inférieure à 100°C.

Dans la zone supérieure du réacteur on admet en continu 120 g/h (6,66 moles/h) d'eau et dans la zone inférieure 199,2 g/h (3,32 moles/h) de méthylformiate. Le rapport en mole eau/méthylformiate est égal à 2/1 respectivement.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur s'effectue par autocatalyse, en présence de l'acide formique arrivant de la zone supé-

rieure à un pH de 1,4 et à la température de 100°C.

On évacue en continu de la zone supérieure du réacteur 124,9 g/h d'un mélange composé de 60,9 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 94,7 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et de 39,1 % en poids de méthylformiate non entré en réaction. De la zone inférieure du réacteur on évacue en continu 194,3 g/h d'un mélange composé de 59,3 % en poids d'acide formique, de 38,5 % en poids d'eau et de 2,2 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 5,3 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de départ est de 75,4 % . Le rendement en acide formique est de 361,0 g par kg de réactifs de départ. La productivité de 1 litre du volume réactionnel calculée par rapport à l'acide formique est de 564,2 g/h.

Exemple 7

L'hydrolyse du méthylformiate est réalisée comme dans l'exemple 1, à cette différence près qu'on maintient une température de 90°C dans la zone supérieure du réacteur et une température de 107°C dans la zone inférieure.

On admet en continu, dans la zone supérieure du réacteur, 120 g/h (6,66 moles/h) d'eau et, dans la zone inférieure, 199,2 g/h (3,32 moles/h d'eau) de méthylformiate. Le rapport en mole eau/méthylformiate est de 2/1 respectivement.

L'hydrolyse du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur s'effectue par autocatalyse, en présence de l'acide formique qui arrive de la zone supérieure, à un pH de 1,3 et à la température de 107°C.



On évacue en continu de la zone supérieure du réacteur 106,9 g/h d'un mélange constitué de 96,6% en poids de méthanol (ce qui correspond à 99% de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur) et
 5 de 3,4 % en poids de méthylformiate non entré en réaction. On évacue en continu, à partir de la zone inférieure, 212,3 g/h d'un mélange composé de 70,7 % en poids d'acide formique, de 28,8 % en poids d'eau
 10 et de 0,5 % en poids de méthanol (ce qui correspond à 1 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur).

Le taux de conversion du méthylformiate de départ est de 98,2 %. Le rendement en acide formique est de 470,2 g par kg de réactifs de départ. La pro-
 15 ductivité de 1 litre du volume réactionnel calculée par rapport à l'acide formique est de 735,0 g/h.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications
 20 peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.



REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide formique par hydrolyse de méthylformiate avec de l'eau, dans un rapport en mole de 1/3 respectivement, sous chauffage, en présence d'un catalyseur de type acide et en régime continu, caractérisé en ce qu'on réalise l'hydrolyse dans un réacteur vertical à deux zones de type colonne, à la pression atmosphérique et par admission à contre-courant de l'eau dans la zone supérieure du réacteur, remplie de sulfocationite très acide à base de copolymère de styrène et de 2 à 8 % en poids de divinylbenzène à titre de catalyseur, et du méthylformiate dans la zone inférieure du réacteur, l'hydrolyse dans la zone supérieure du réacteur s'effectuant alors à une température de 60 à 100°C avec une évacuation simultanée à partir de la zone supérieure d'un mélange de méthylformiate non entré en réaction et de méthanol formé, l'hydrolyse dans la zone inférieure du réacteur s'effectuant par autocatalyse, en présence d'acide formique qui arrive de la zone supérieure, à $\text{pH} < 1,9$ et à une température de 100-107°C, avec une évacuation simultanée à partir de la zone inférieure d'un mélange d'eau, d'acide formique et de méthanol à partir duquel on isole ensuite l'acide formique, et en ce qu'on évacue, de la zone supérieure du réacteur, 70 à 99 % de la quantité totale du méthanol formé dans le réacteur et, de la zone inférieure du réacteur, 1 à 30 % dudit méthanol.

2. Procédé de préparation d'acide formique, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

L

3. Acide formique, tel qu'obtenu selon le procédé de préparation suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2.

Bruxelles, le 28 mai 1982

P. Pon de ILYA IOSIFOVICH MOISEEV, OLEG ALEXEEVICH TAGAEV, NIKOLAI MIKHAILOVICH ZHAVORONKOV, JURY ANTONOVICH PAZDERSKY, VITALY FEODOSIEVICH KOCHUBEI, IGOR VADIMOVICH KALECHITS, EVGENY NIKOLAEVICH MOKRY, VLADIMIR PETROVICH SKACHKO et VASILY VLADIMIROVICH LETSJUK.

P. Pon du Bureau GEVERS, société anonyme

