

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI0107825-9 B1**

(22) Data de Depósito: 12/01/2001
(45) Data da Concessão: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) Int.Cl.:

C07C 51/09 2006.01

C07C 51/44 2006.01

C07C 51/48 2006.01

C07C 53/02 2006.01

B01J 14/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO ANIDRO OU SUBSTANCIALMENTE ANIDRO, USO DE UM FLUXO DE VAPOR EM UM PROCESSO, E, APARELHO PARA REALIZAR UM PROCESSO.**

(30) Prioridade Unionista: 24/01/2000 DE 100 02 794.6

(73) Titular(es): BASF Aktiengesellschaft

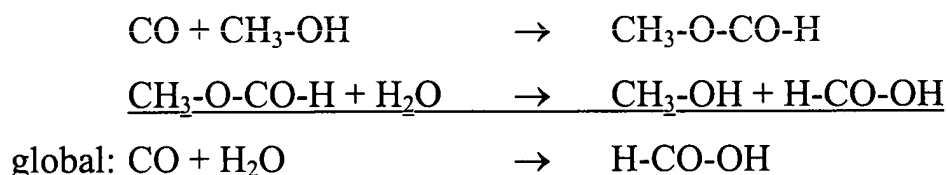
(72) Inventor(es): Bernd Bessling, Friedrich Sauer, Hans Hammer, Hans Hasse, Heinz Auer, Maximilian Vicari, Till Adrian

“PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO ANIDRO OU SUBSTANCIALMENTE ANIDRO, USO DE UM FLUXO DE VAPOR EM UM PROCESSO, E, APARELHO PARA REALIZAR UM PROCESSO”

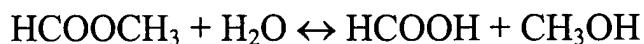
A presente invenção diz respeito a um aparelho e um processo para obter ácido fórmico anidro ou substancialmente anidro e ao uso do extrator utilizado no processo.

A “Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie” [Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4ª Edição, volume 7, página 365, divulga que o ácido fórmico pode ser preparado pela acidólise de formamida usando ácido sulfúrico. Entretanto, este processo tem a desvantagem de que quantidades estequiométricas de sulfato de amônio são obtidas como um produto inevitável.

Um outro modo de preparar ácido fórmico consiste na hidrólise do formiato de metila, que é sintetizado a partir de metanol e monóxido de carbono. Esta síntese está fundamentadas nas seguintes equações:



A hidrólise de formiato de metila descrita na “Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie” [Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4ª Edição, volume 7, página 366



tem a desvantagem de um posição não favorável do equilíbrio da hidrólise. Uma mudança no equilíbrio pela remoção dos produtos de processo desejados pela destilação não é possível visto que o formiato de metila (ponto de ebulição de 32°C) ebule significativamente mais baixo do que o metanol (ponto de ebulição e 65°C) e o ácido fórmico (ponto de ebulição de 101°C).

O ácido fórmico anidro não pode ser facilmente obtido da solução de ácido

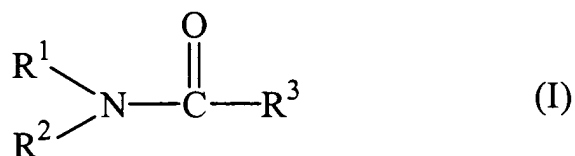
fórmico aquosa resultante pela destilação visto que forma um azeótropo com a água. A dificuldade consiste assim na obtenção de ácido fórmico anidro da mistura de hidrólise do formiato de metila.

Um processo descrito na EP-B-0 017 866 que compreende as etapas de a) a g) permite a preparação de ácido fórmico anidro partindo-se do formiato de metila. Aqui o ácido fórmico anidro é obtido se

- a) o formiato de metila é submetido à hidrólise,
- b) o metanol e o formiato de metila em excesso são separados por destilação da mistura de hidrólise resultante,
- 10 c) o produto de fundo da destilação (b), que compreende ácido fórmico e água, é extraído em uma extração líquido-líquido com um extrator que principalmente absorve o ácido fórmico,
- d) a fase de extrato resultante, que compreende o ácido fórmico, o extrator e um pouco da água, é submetida à destilação,
- 15 e) o produto de topo obtido nesta destilação, que compreende água e um pouco do ácido fórmico é retro-alimentado na parte inferior da coluna de destilação na etapa (b),
- f) o produto de fundo da etapa de destilação (d), que predominantemente compreende o extrator e o ácido fórmico, é separado em ácido fórmico anidro e o extrator pela destilação e
- 20 g) o extrator que deixa a etapa (f) é retro-alimentado no processo.

Neste processo, é particularmente vantajosos

- h) realizar as etapas de destilação (b) e (d) em uma única coluna,
- i) introduzir a água necessária para a hidrólise na forma de vapor na parte inferior da coluna fornecida para realizar a etapa (b),
- 25 k) utilizar o formiato de metila e a água na hidrólise (a) em uma relação molar de 1:2 a 1:10 e/ou
- l) utilizar, como extrator, uma carboxamida da fórmula geral I



onde os radicais R^1 e R^2 são grupos alquila, cicloalquila, arila ou aralquila ou R^1 e R^2 conjuntamente, juntos com o átomo N, formam um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros e apenas um dos radicais é um grupo arila e onde R^3 é hidrogênio ou um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$.

5 As etapas de (a) até (i) do processo descrito acima são explicadas em maiores detalhes abaixo.

Etapas (a)

A hidrólise é usualmente realizada a uma temperatura na faixa de 80 a 150°C.

10 **Etapas (b)**

A destilação da mistura de hidrólise pode ser, em princípio, realizada em qualquer pressão desejada, preferivelmente de 0,5 a 2 bar. No geral, trabalhar sob a pressão atmosférica é aconselhável. Neste caso, a temperatura no fundo da coluna é de cerca de 110°C e a temperatura no topo da coluna é de cerca de 30 a 40°C. A mistura de hidrólise é vantajosamente adicionada a uma temperatura na faixa de 80 a 150°C e o metanol é preferivelmente removido na forma líquida a uma temperatura de 55 a 65°C. A separação satisfatória da mistura em formiato de metila e metanol por um lado e ácido fórmico aquoso no outro lado é possível mesmo usando uma

15

20 coluna de destilação que tenha 25 placas teóricas (o número teórico de placas é preferivelmente de 35 a 45). Qualquer projeto pode ser usado para a coluna pretendida para a etapa (b), mas uma coluna de placa em peneira ou empacotada é particularmente recomendada.

Etapas (c)

25 A extração líquido-líquido do ácido fórmico da sua solução aquosa por meio de um extrator é preferivelmente realizada na pressão atmosférica e a uma temperatura de 60 a 120°C, em particular de 70 a 90°C,

em contracorrente. Dependendo do tipo de extrator, os dispositivos de extração tendo de 1 a 12 estágios de separação teóricos são geralmente requeridos. Os dispositivos de extração adequados para este propósito são em particular colunas de extração líquido-líquido. Na maioria dos casos, resultados satisfatórios são obtidos usando-se de 4 a 6 estágios de separação teóricos.

A escolha do extrator não é limitada. Os extratores particularmente adequados são as carboxamidas da fórmula geral I dada acima. Os extratores deste tipo são, em particular, N-di-n-butilformamida e além disso, N-di-n-butilacetamida, N-metil-N-2-heptilformamida, N-n-butil-N-2-etilexilformamida, N-n-butil-N-cicloexilformamida e N-etilformanilida e misturas destes compostos. Outros extratores adequados são, *inter alia*, éter diisopropílico, metil isobutil cetona, acetato de etila, fosfato de tributila e formiato de butanodiol.

Etapa (d)

A fase de extrato é separada por destilação em um dispositivo de destilação apropriado em uma fase líquida, que, no geral, compreende predominantemente o ácido fórmico e o extrator e uma fase de vapor que compreende predominantemente a água e pequenas quantidades de ácido fórmico. Esta é uma destilação extrativa. A temperatura de fundo é preferivelmente de 140 a 180°C. Um efeito de separação satisfatório é, no geral, obtido a partir de 5 placas teóricas.

Etapa (e)

A mistura de ácido fórmico/água é, no geral, reciclada na forma de vapor.

Etapas (f) e (g)

O dispositivo de destilação (usualmente na forma de uma coluna) para realizar a etapa (f) é vantajosamente operado sob pressão reduzida - de cerca de 50 a 300 mbar e correspondentemente temperaturas de

cabeça baixas - de cerca de 30 a 60°C.

Etapas (h)

Esta variante do processo diz respeito às etapas (b) e (d). Os dispositivos de destilação para realizar as etapas (b) e (d) são dispostos em um dispositivo de destilação global. Os dispositivos de destilação são aqui, no geral, na forma de colunas.

Etapas (i)

Nesta etapa, a água requerida para a hidrólise é fornecida na forma de vapor.

Mostrou-se particularmente vantajoso introduzir a água necessária para a hidrólise na forma de vapor na parte inferior do dispositivo de destilação proposto para a realização da etapa b). a energia térmica na forma de vapor é deste modo introduzida no processo simultaneamente com a água que é de qualquer modo necessária para a hidrólise. Através da introdução de vapor, energia suficiente é introduzida no dispositivo de destilação de modo que o evaporador do aparelho de destilação correspondente pode ser projetado correspondentemente menor, visto que menos energia deve ser introduzida pelo evaporador do aparelho de destilação.

É necessário remover do processo um pouco da fase aquosa formada durante a extração líquido-líquido do ácido fórmico de modo a fornecer uma saída para os componentes secundários de volatilidade baixa (por exemplo, os sais). De outro modo, os componentes secundários de volatilidade baixa poderiam acumular no processo tendo um efeito adverso na qualidade do produto. Entretanto, a fase aquosa que sai do dispositivo de extração para realizar a extração líquido-líquido ainda contém quantidades pequenas de produtos valiosos, em particular ácido fórmico e extrator. Estes produtos não devem entrar na água residual, visto que os extratores utilizados são, no geral, de baixa biodegradabilidade. De modo a tratar a água residual

formada e recuperar os produtos valiosos, um circuito absorvedor de coluna múltipla é usado no geral, cuja aquisição e operação é muito cara, com a regeneração do absorvente sendo, no geral, particularmente cara. O absorvente utilizado é, no geral, carbono ativado.

5 É um objetivo da presente invenção fornecer um processo que garanta a recuperação dos produtos valiosos da água residual que sai do dispositivo de extração, com a água residual sendo liberada dos produtos valiosos e de quaisquer outras impurezas, tão cuidadosamente que outro tratamento da água residual não seja mais necessário. O processo deve ser
10 prático de realizar e economicamente atraente.

A Requerente verificou que este objetivo é alcançado por um processo para a obtenção de ácido fórmico anidro ou substancialmente anidro em que

- i) o formiato de metila é submetido à hidrólise,
- 15 ii) o metanol e o formiato de metila em excesso são separados por destilação da mistura de hidrólise resultante em um dispositivo de destilação e o vapor é alimentado na parte inferior deste dispositivo de destilação,
- 20 iii) o produto de fundo da destilação ii), que compreende ácido fórmico e água, é extraído em uma extração líquido-líquido com um extrator que principalmente absorve o ácido fórmico, e um pouco da fase aquosa formada na extração líquido-líquido é removida do processo como água residual,
- 25 iv) a fase de extrato resultante, compreendendo o ácido fórmico, o extrator e um pouco de água é submetida à destilação,
- v) o produto de topo obtido nesta destilação, que compreende água e um pouco de ácido fórmico é retro-alimentado na parte inferior do dispositivo de destilação na etapa ii),
- vi) o produto de fundo da etapa de destilação iv), que compreende

predominantemente o extrator e o ácido fórmico é separado pela destilação em ácido fórmico anidro ou substancialmente anidro e o extrator, e

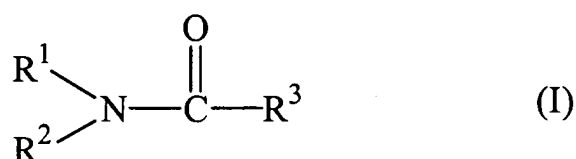
vii) o extrator que deixa a etapa vi) é retro-alimentado no processo,

que compreende utilizar o vapor introduzido no dispositivo de destilação fornecido para realizar a etapa (ii), antes da introdução dentro deste dispositivo de destilação, como vapor de separação para a separação da água residual da água residual removida do processo na etapa iii).

O termo “ácido fórmico substancialmente anidro” é considerado significar ácido fórmico que contenha um máximo de 30%, preferivelmente um máximo de 15% de água. O termo “vapor” é considerado significar água gasosa, onde o último também pode conter constituintes líquidos e outros componentes (alem da água).

O processo de acordo com a presente invenção é particularmente econômico visto que o vapor que é requerido de qualquer modo para o processo é adicionalmente utilizado para os tratamentos da água residual. O processo economiza energia, requer custos de investimento baixos e é simples de realizar. A água residual pode ser limpa tão eficazmente pelo processo que a água residual pode ser subsequenteamente alimentada diretamente em uma estação de tratamento. Além disso, os produtos valiosos do processo são recuperados e reciclados.

Em uma forma de realização preferida da invenção, o extrator utilizado é uma carboxamida da fórmula geral I



onde os radicais R^1 e R^2 são grupos alquila, cicloalquila, arila ou aralquila ou R^1 e R^2 conjuntamente, juntos com o átomo N, formam um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros e apenas um dos radicais é um grupo arila e onde R^3 é

hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_4 . Os extratores particularmente preferidos são N,N-di-n-butilformamida, N,N-di-n-butilacetamida, N-metil-N-2-heptilformamida, N-n-butil-N-2-etilexilformamida, N-n-butil-N-cicolexilformamida e/ou N-etilformanilida. O extrator utilizado pode ser um
5 único extrator ou uma mistura extratora.

Em uma forma de realização preferida da invenção, as etapas (ii) e (iv) são realizadas em um único dispositivo de destilação.

O vapor utilizado como vapor de separação tem, no geral, uma temperatura de 110 a 200°C, preferivelmente de 140° a 180°C. A temperatura
10 na qual o vapor de separação é introduzido no dispositivo de destilação é usualmente mais baixa.

A invenção também diz respeito a uso de um fluxo de vapor no processo descrito acima. Neste caso, o fluxo de vapor é primeiramente usado como fluxo de vapor de separação para separar a água residual e
15 subsequêntemente como fluxo de material de partida para fornecer água para a hidrólise do formiato de metila.

A invenção também diz respeito a um aparelho para realizar o processo descrito acima. Este compreende

- 20 α) um reator de síntese,
- β) um reator de hidrólise,
- χ) um dispositivo de destilação para realizar a etapa ii),
- δ) um dispositivo de destilação para realizar a etapa iv),
- ε) um dispositivo de extração,
- φ) um dispositivo de destilação para realizar a etapa vi), e
25 γ) um dispositivo de separação de água residual.

O termo “reator de síntese” é intencionado a significar um dispositivo em que primeiramente a síntese de formiato de metila é realizada (usualmente em um reator correspondente) e em que em segundo lugar, se desejado, a separação da mistura de hidrólise resultante é realizada

(usualmente em um dispositivo de destilação à jusante do reator). O reator de hidrólise em que a hidrólise do formiato de metila é realizada pode ter qualquer projeto desejado. Os dispositivos de destilação utilizados são preferivelmente colunas de destilação. O dispositivo de extração está, no geral, na forma de uma coluna de extração líquido-líquido. O dispositivo de separação de água residual utilizado é, no geral, uma coluna de separação. Esta coluna de separação usualmente tem de 3 a 20, preferivelmente de 5 a 10, estágios de separação termodinâmica.

Em uma outra forma de realização preferida, o dispositivo de destilação para a realização da etapa ii) e o dispositivo de destilação para a realização da etapa iv) estão dispostos em um único dispositivo de destilação. O último está, no geral, na forma de uma coluna de destilação.

Os desenhos anexos mostram

na Figura 1 e na Figura 2 diagramas de plantas para realizar os processo da técnica anterior para a preparação de ácido fórmico anidro, e

na Figura 3 e na Figura 4 diagramas de plantas para realizar o processo de acordo com a invenção.

Os números registrados acima, ao lado ou abaixo das linhas conectoras são intencionados a dar uma indicação dos componentes que têm a proporção maior nos fluxos correspondentes. Entretanto, visto que estes componentes podem variar, estes numerais de referência podem servir apenas como valores guias. 21 aqui significa formiato de metila, 22 significa água, 23 significa ácido fórmico, 24 significa metanol, 25 significa o extrator, 26 significa a água residual e 27 significa monóxido de carbono.

É comum para as plantas mostradas na Figura 1 e na Figura 2 para realizar um processo da técnica anterior e as plantas mostradas na Figura 3 e na Figura 4 para realizar o processo de acordo com a invenção que tenham um reator de síntese 6, um reator de hidrólise 1, um dispositivo de

destilação 2 para realizar a etapa (ii), um dispositivo de destilação 4 para realizar a etapa (iv), um dispositivo de extração 3 e um dispositivo de destilação 5 para realizar a etapa (vi). Os dispositivos de destilação 2, 4 aqui podem ser dispostos em um dispositivo de destilação comum 7.

5 Ao contrário das plantas apresentadas na Figura 1 e na Figura 2, as plantas para realizar o processo de acordo com a invenção (Figura 3 e na Figura 4) contém um dispositivo de separação de água residual 10. A água residual limpa é alimentada deste na estação de tratamento 9. As plantas mostradas na Figura 1 e na Figura 2 para a realização do processo da técnica
10 anterior contém um dispositivo absorvedor 8 ao invés do dispositivo de separação de água residual 10.

A invenção será explicada em maiores detalhes abaixo com referência a um exemplo de trabalho.

EXEMPLO

15 O experimento ilustrativo é realizado em uma usina mostrada diagramaticamente na Figura 4. O extrator usado é a N,N-di-n-butilformamida. 5,3 kg de ácido fórmico aquoso são preparados continuamente. Cerca de 400 g/h de água residual são produzidos no processo. A água residual é separada em uma coluna de separação usando-se
20 cerca de 1 kg/h de vapor. Todo o extrator é removido da água residual. A coluna de usina piloto usada para a separação tem um diâmetro de 30 mm e está adaptada com 30 placas de capa de borbulhamento. Os resultados do experimento estão apresentados na Tabela 1 abaixo.

TABELA 1

	Água residual (não limpa)	Água residual (limpa)	Vapor de separação (não carregado)	Vapor de separação (carregado)
Quantidade produzida no processo, kg/h	0,375	0,385	1,052	1,042
Proporção de água, % em peso	98,25	99,86	100	99,42
Proporção de extrator, % em peso	0,76	0	0	0,27
Proporção de ácido fórmico, % em peso	0,99	0,14	0	0,30
Temperatura, °C	110	115	160	114

A Tabela 1 mostra que o processo de acordo com a invenção permite que o extrator N,N-di-n-butilformamida seja completamente removido e o ácido fórmico seja substancialmente removido da água residual.

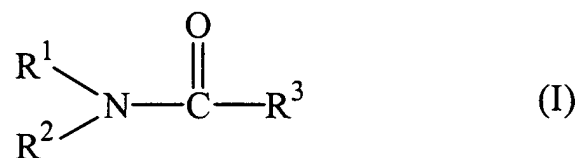
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a obtenção de ácido fórmico anidro ou substancialmente anidro, caracterizado pelo fato de que

- i) o formiato de metila é submetido à hidrólise,
 - 5 ii) o metanol e o formiato de metila em excesso são separados por destilação da mistura de hidrólise resultante em um dispositivo de destilação, e vapor é alimentado na parte inferior deste dispositivo de destilação,
 - 10 iii) o produto de fundo da destilação ii), que compreende ácido fórmico e água, é extraído em uma extração líquido-líquido com um extrator que principalmente absorve o ácido fórmico e um pouco da fase aquosa formada na extração líquido-líquido é removido do processo como água residual,
 - 15 iv) a fase de extrato resultante, compreendendo o ácido fórmico, o extrator e um pouco de água é submetida à destilação,
 - v) o produto de topo obtido nesta destilação, que compreende água e um pouco de ácido fórmico é retro-alimentado na parte inferior do dispositivo de destilação na etapa ii),
 - 20 vi) o produto de fundo da etapa de destilação iv), que compreende predominantemente o extrator e o ácido fórmico é separado pela destilação em ácido fórmico anidro ou substancialmente anidro e o extrator, e
 - 25 vii) o extrator que deixa a etapa vi) é retro-alimentado no processo,
- que compreende utilizar o vapor introduzido no dispositivo de destilação fornecido para realizar a etapa (ii), antes da introdução dentro deste dispositivo de destilação, como vapor de separação para separar a água residual da água residual removida do processo na etapa iii).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o extrator utilizado é uma carboxamida da fórmula geral I



onde os radicais R^1 e R^2 são grupos alquila, cicloalquila, arila ou aralquila ou R^1 e R^2 conjuntamente, juntos com o átomo N, formam um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros e apenas um dos radicais é um grupo arila e onde R^3 é

5 hidrogênio ou um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o extrator utilizado é N,N-di-n-butilformamida, N,N-di-n-butilacetamida, N-metil-N-2-heptilformamida, N-n-butil-N-2-etilexilformamida, N-n-butil-N-cicolexilformamida e/ou N-etilformanilida.

10

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que as etapas ii) e iv) são realizadas em um único dispositivo de destilação.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o vapor utilizado como vapor de separação tem uma temperatura de 110 a 200°C, preferivelmente de 140 a 180°C.

15

6. Uso de um fluxo de vapor em um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de ser primeiramente como fluxo de vapor de separação para separar a água residual e subsequente como fluxo de material de partida para fornecer água para a hidrólise do formiato de metila.

20

7. Aparelho para realizar um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende

25

- α) um reator de síntese (6),
- β) um reator de hidrólise (1),
- χ) um dispositivo de destilação (2) para realizar a etapa ii),

- δ) um dispositivo de destilação (4) para realizar a etapa iv),
- ε) um dispositivo de extração (3),
- φ) um dispositivo de destilação (5) para realizar a etapa vi), e
- γ) um dispositivo de separação de água residual (10).

5 8. Aparelho de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de destilação (2) para realizar a etapa ii) e o dispositivo de destilação (4) para realizar a etapa iv) são dispostos em um único dispositivo de destilação (7).

10 9. Aparelho de acordo com as reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de separação de água residual (10) utilizado é uma coluna de separação.

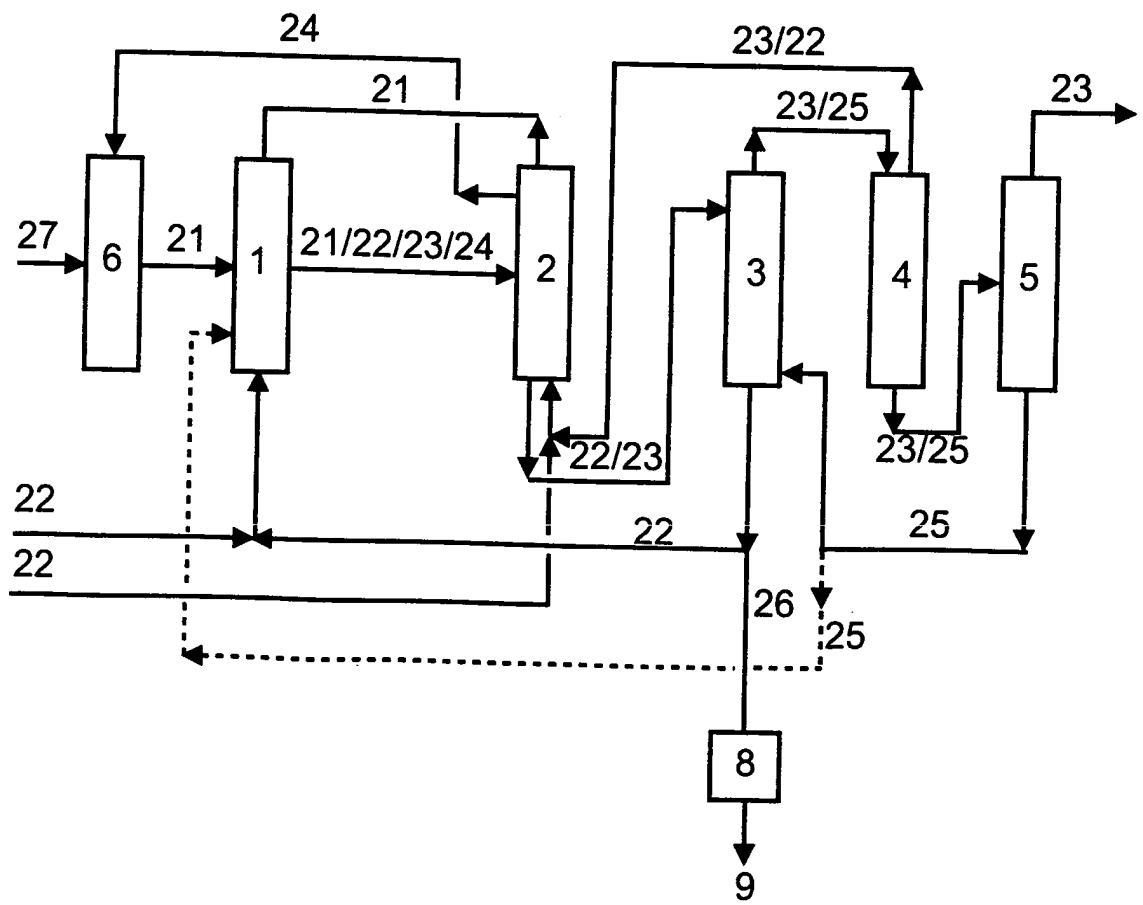
FIG.1

FIG.2

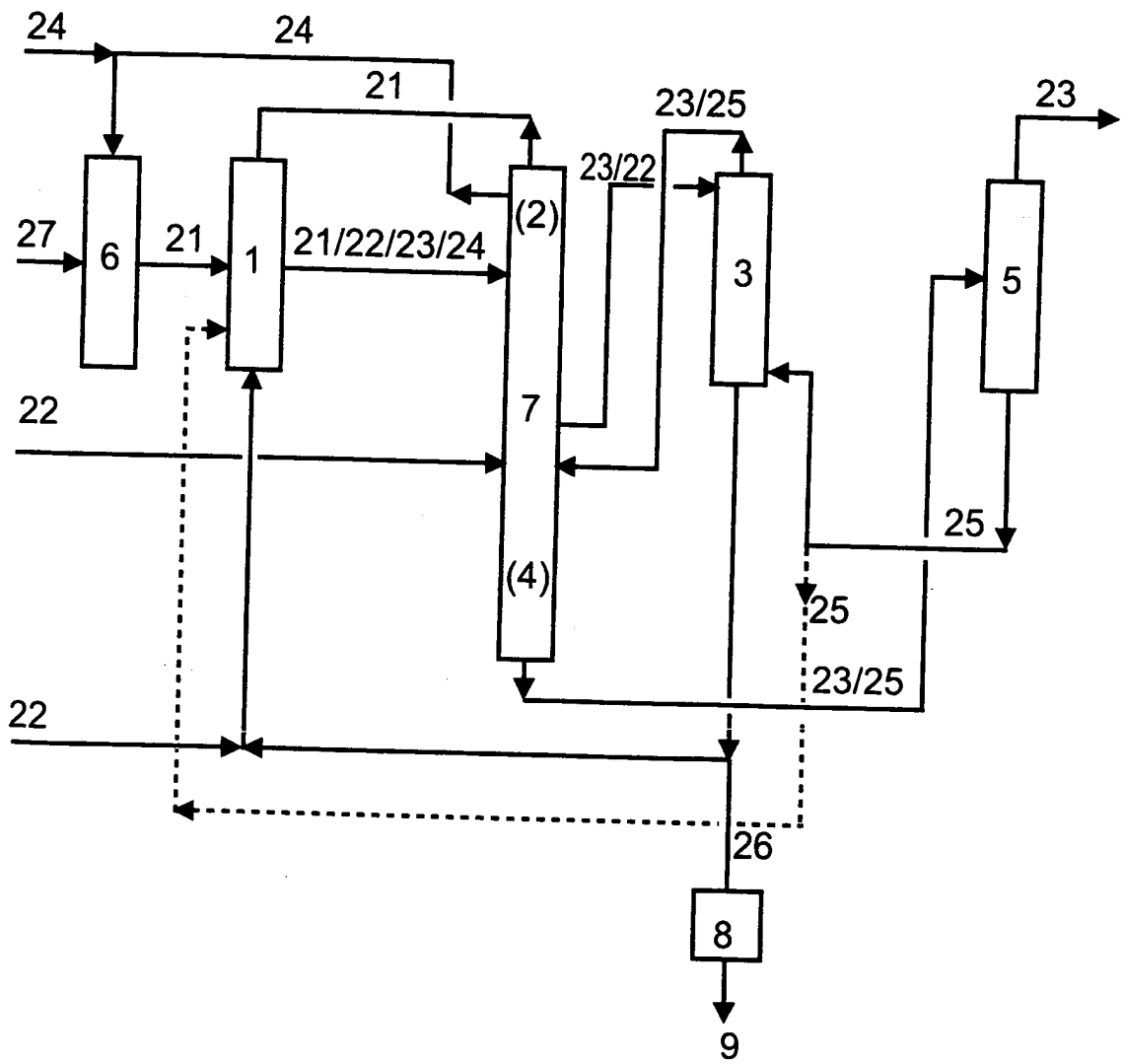


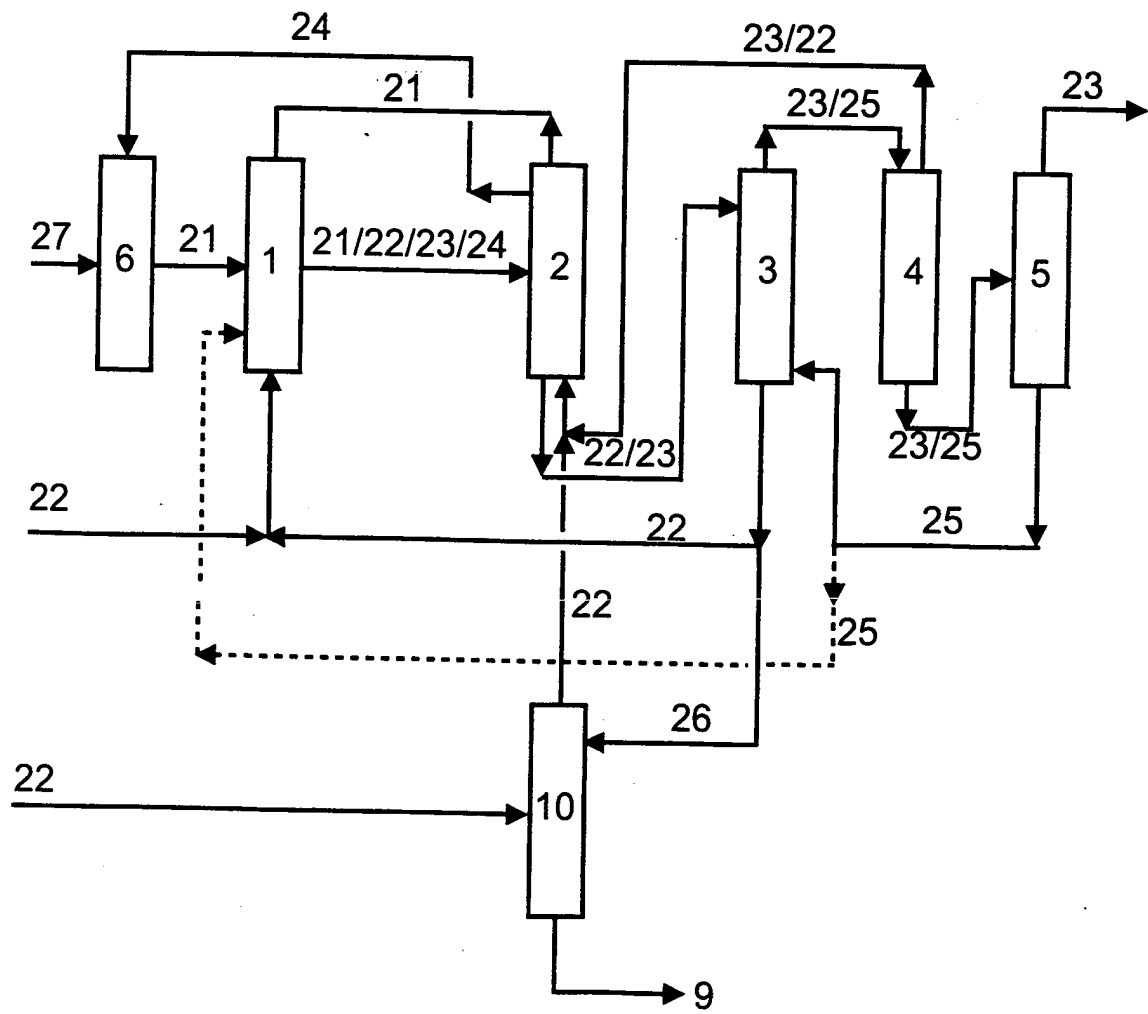
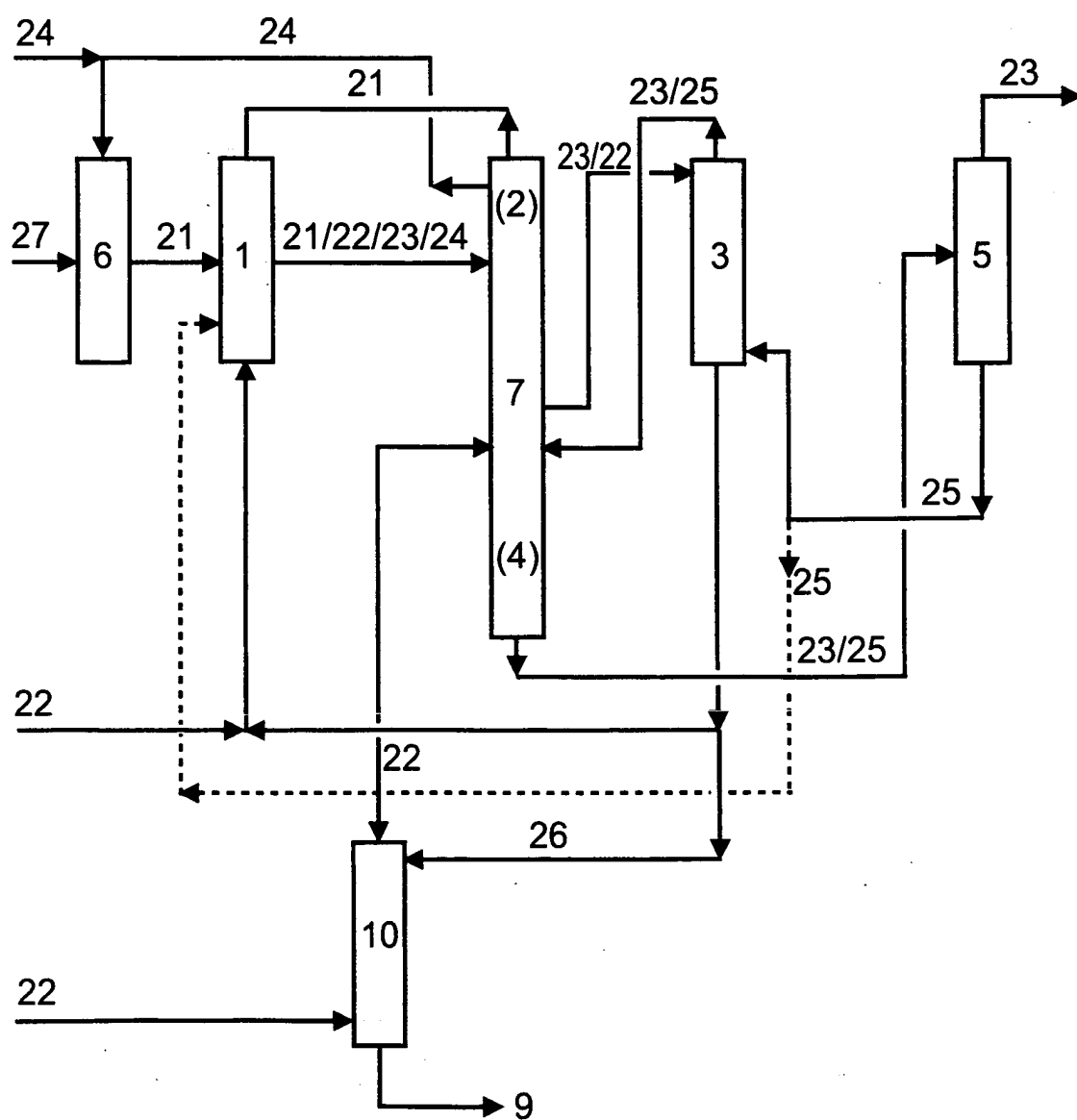
FIG.3

FIG.4

RESUMO

“PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO ANIDRO OU SUBSTANCIALMENTE ANIDRO, USO DE UM FLUXO DE VAPOR EM UM PROCESSO, E, APARELHO PARA REALIZAR UM PROCESSO”

5 A invenção diz respeito a um método para a obtenção de ácido fórmico que seja completamente isento de água ou isento de água em um grau grande. O ácido fórmico aquoso é produzido primeiro pela hidrólise do formiato de metila e depois liberado da água em reprocessamento subsequente. O método da invenção é caracterizado em que o vapor d'água
10 que é usado para a hidrólise do formiato de metila e para aquecer uma coluna de destilação usada para o reprocessamento também é usado como vapor de separação para retirar por separação a água residual. A água residual separada é produzida durante o reprocessamento.