

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA 1 47936

descriptiva sobre : "PERFECCIONAMIENTOS EN EL TRATAMIENTO DEL
ACIDO ACETICO".

POR

LES USINES DE BEILLE, Société Anonyme.

DE

Saint-Léger-lès-Melle,

Deux-Sevres,

FRANCIA.

PATENTE DE INVENCION

=====

Cas 109.

=====

14936

14936



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamiento en el tratamiento del ácido acético"

=====

Solicitantes: LES USINES DE BELLE Société Anonyme, residentes en
Sain-Léger-lès-Belle, Deux-Sèvres, FRANCIA.

=====

Se conoce el método de deshidratar las soluciones acéticas acuosas por destilación, en presencia de líquidos poco solubles en agua, llamados generalmente líquidos de arrastre. El ácido acético queda como producto residual, mientras que el agua destila con el líquido de arrastre en forma de una mezcla hétero-aceotrópica que decanta, permitiendo separar fácilmente el agua que se vuelve a verter.

Teniendo cuidado en elegir como líquido de arrastre, entre los líquidos poco solubles en agua, aquel que además no tenga la tendencia de formar con el ácido acético anhídrido mezclas aceotrópicas se observa que la mezcla hétero-aceotrópica que arrastra el agua, podrá obtenerse en forma absolutamente exenta de ácido acético, lo cual ofrece grandísimo interés bajo el punto de vista industrial.

15. Las mezclas de ácido acético y de anhídrido acético

que resulten de la pirólisis del ácido acético, podrán también deshidratarse en forma análoga. Sin embargo, el problema es bastante más complejo por la tendencia que tiene el anhídrido acético de hidrolizarse en caliente, volviendo a formar el ácido. Deben por tanto elegirse líquidos de arrastre que tengan un punto de ebullición suficientemente bajo para reducir a un mínimo la temperatura de ebullición de la mezcla, no formando mezcla azeotrópica, no solo con el ácido acético, sino tampoco con el anhídrido.

20. Se ha descubierto que los ésteres acéticos, como por ejemplo, el acetato etílico o los acetatos propílicos e isopropílicos, responden a estas diferentes exigencias; en efecto, su empleo fué ya aconsejado con anterioridad para el tratamiento de soluciones acéticas acuosas y de mezclas de anhídrido acético, ácido acético y agua.

25. Ahora bien, estos líquidos de arrastre, sobre todo el acetato etílico, presentan el inconveniente de disolver una cantidad de agua relativamente grande, de forma que el agua eliminada con la mezcla hetero-azeotrópica está lejos de quedar enteramente disponible. Así, por el 7% de agua que encierra la mezcla binaria agua-acetato etílico, solamente se vuelven a encontrar 4,5 % en la capa inferior; el resto queda retenido en disolución en la capa superior del líquido de arrastre. Además, la presencia de impurezas de fácil solubilidad en el agua, como la acetona o el acetaldehído, que siempre se encuentran en los productos de pirólisis del ácido acético y en ciertas diluciones acéticas industriales, viene a aumentar rápidamente la solubilidad del agua en el acetato oponiéndose a una decantación normal de la mezcla hetero-azeotrópica agua-acetato etílico, de modo que la deshidratación resultará rápidamente imposible.

30. La presente invención tiene por objeto un procedimiento gracias al cual podrá evitarse este grave inconveniente, aprovechando al mismo tiempo las valiosas propiedades de los ésteres como líquidos de arrastre.



La invención consiste en hacer intervenir en la destilación de las diluciones acéticas, que contengan eventualmente anhídrido, a más del mismo éster, un líquido de arrastre suplementario de fácil solubilidad en el agua, que tiene

55. la propiedad de formar con el agua una mezcla hétero-aceotrópica más volátil que la mezcla hétero-aceotrópica formada por el éster y el agua, y estos dos líquidos de arrastre se adicionan al aparato de destilación, de una vez para siempre.

La siguiente descripción, en relación del dibujo

60. adjunto, explicará claramente como podrá realizarse la invención, bien entendido que las características que resulten tanto del dibujo como del texto forman parte de la invención.

A una columna de deshidratación A de cualquier tipo

65. se carga, una vez para siempre, una cantidad conveniente de éster y de un líquido de arrastre, suplementario e insoluble en agua, haciendo llegar de un modo continuo, por el tubo 1, la mezcla de agua y ácido acético que se desea deshidratar (y que podrá contener eventualmente anhídrido), destilándose

70. despues. Los vapores que se escapan en lo alto de la columna, se condensan en B, desde donde corre el líquido condensado por el tubo 2 al depósito de decantación C, separándose allí en dos capas: la capa acuosa sale por el tubo 3, mientras que la capa del líquido de arrastre en su totalidad vuelve por

75. el tubo 4, al extremo superior de la columna, siguiendo la técnica clásica de la destilación aceotrópica, con objeto de mantener la carga constante en líquido de arrastre. Según el caso, se podrá devolver directamente a lo alto de la columna, por el tubo 4', una fracción del producto

80. de condensación.

A pesar de ello, cuando el aparato se encuentra en marcha normal, se observa que se forman en la columna, encima de la alimentación de líquido a deshidratar, dos zonas bien distintas:

85. Primero: una zona a, donde acciona el éster



que constituye una barrera infranqueable para los vapores de ácido acético y se opone de una manera absoluta a la subida del ácido hacia la extremidad superior de la columna;

Segundo: una zona b, donde acciona el líquido
90. suplementario de arrastre, insoluble en agua. El papel de este líquido de arrastre consiste en absorber el agua introducida por el acetato etílico situado en los planos inferiores y llevarla hasta la extremidad superior de la columna, y de allí al condensador; después de condensarse los
95. vapores en el condensador, se obtiene en el depósito de decantación una separación perfecta de la mezcla heteroaceotrópica, hasta en el caso de encontrarse eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de cuerpos muy solubles en agua, como la acetona, el acetaldehído o el metanol, con los
100. que se hubiera impedido la decantación al emplearse el acetato etílico solo.

Otra ventaja de este método de trabajo consiste en que la capa acuosa extraída del depósito de decantación por el tubo 3, no contiene ni trazas de ácido acético, ni tampoco de
105. líquido de arrastre, y podrá por tanto ser devuelta. El producto deshidratado (ácido acético, o la mezcla de ácido y anhídrido), enteramente libre de líquido de arrastre, sale por la base de la columna, pasando por el tubo 5.

Como líquidos adicionales de arrastre podrán
110. utilizarse ciertos hidrocarburos alifáticos o aromáticos. De este modo, una esencia seleccionada que hierva entre límites de temperatura muy próximos, por ejemplo a 84-85°, será particularmente conveniente para realizar la invención. Tal esencia arrastra el 6,5% de agua que se separa en su
115. totalidad en el depósito de decantación, permitiendo así una deshidratación en extremo eficaz. En este caso, la presencia en la columna de las dos zonas de trabajo mencionadas en la descripción anterior es en extremo exacta, hasta el punto de que los vapores condensados no contienen
120. traza de acetato etílico.

Sin embargo, esta última condición no es nada precisa para la buena marcha del procedimiento y se puede, sin inconveniente alguno, elegir como líquido suplementario de arrastre un cuerpo poco soluble en agua, pero capaz de formar con el acetato etílico y el agua una mezcla azeotrópica ternaria, susceptible de decantar perfectamente.

En este caso se encuentra, por ejemplo, el ciclohexano, cuyo punto de ebullición es de $80,75^{\circ}$ y que, a la presión ordinaria, da con el agua origen a un azeotropo que hierve a $68,95^{\circ}$ y que contiene 9% de agua.

En presencia de acetato etílico, el ciclohexano es capaz de dar origen a una mezcla ternaria de ciclohexano-acetato etílico-agua que hierve a $63,5 - 64^{\circ}$ solamente; esta mezcla contiene el 45% de acetato etílico y el 6,8% de agua.

En este caso será la mezcla ternaria hetero-azeotrópica la que se formará en las capas superiores de la columna, por encima de la zona donde se encuentra la mezcla binaria agua-acetato etílico que hierve a $70,45^{\circ}$.

A pesar de la presencia del acetato etílico en la mezcla condensada, se obtiene, gracias a la insolubilidad del ciclohexano, una decantación perfecta que da origen a una capa acuosa que no contiene prácticamente nada del líquido de arrastre en disolución, cuya capa acuosa podrá por tanto devolverse sin recuperación preliminar.

De un modo general, bastará para realizar la presente invención, disponer encima de la carga de alimentación en mezcla que se desea tratar, unas diez capas cargadas de mezcla binaria éster-agua, y encima de ellas cinco capas, aproximadamente, cargadas de mezcla binaria hidrocarburo-agua (o eventualmente de mezcla ternaria hidrocarburo-éster-agua).

Para mayor comodidad de la descripción anterior, se ha dicho que se utiliza una sola columna. Es evidente que en nada cambiará el principio de la invención, si se divide

esta columna en varias, puesto que las uniones de estas columnas entre sí, conducen a que trabajen en condiciones análogas en que se efectúa el trabajo de una columna única.

Ya se ha propuesto la concentración de las soluciones
160. acuosas diluidas de ácido acético, sometiénolas primero a una extracción en frío por medio de un disolvente mixto compuesto por una mezcla de un éter, como por ejemplo el acetato etílico, y de un hidrocarburo, como por ejemplo, el benceno, deshidratando el extracto así obtenido por destilación, durante
165. la cual el disolvente juega el papel de arrastrar el agua. No se podrá igualar este método con el procedimiento según la presente invención, puesto que en el método conocido se alimenta la columna de deshidratación de un modo continuo, no como en la presente invención por una mezcla de ácido
170. acético y de agua rica en ácido, sino mediante una mezcla constituida esencialmente por disolvente mixto que encierra una cantidad muy reducida de ácido acético y agua. En el método anterior se llega por tanto a sacar continuamente del depósito de decantación una cantidad de disolvente mixto
175. que corresponde en cantidad y composición al disolvente introducido durante el mismo tiempo en la columna, resultando imposible realizar el efecto de clasificación que caracteriza a la presente invención.

N O T A

180. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren el principio fundamental. También se hace constar que dicho
185. invento corresponde a una patente francesa de fecha 4 de Marzo de 1939, nº 442.923, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años
190. en España: "Perfeccionamiento en el tratamiento del ácido

acético"; caracterizándose por lo siguiente:

195. 1^o.- Procedimiento de deshidratación de soluciones acéticas acuosas o de mezclas conteniendo ácido acético, caracterizado porque se somete directamente la mezcla a deshidratación, sin extracción previa, a una destilación azeotrópica en presencia de líquidos de arrastre mixtos, adicionados de una vez para siempre a la columna, y que contienen de una parte un éster acético que tiene por misión impedir el arrastre de ácido acético con los vapores, y por otro lado un cuerpo muy poco soluble en agua, formando con este último una mezcla hétéro-azeotrópica con un punto de ebullición más bajo que el del azeotropo éster-agua.

205. 2^o.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque para éster acético se emplea el acetato etílico.

210. 3^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el líquido auxiliar de arrastre es una esencia seleccionada que hierve entre límites de temperatura muy próximos.

215. 4^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el líquido auxiliar de arrastre es una sustancia que forma con el agua y el éster una mezcla ternaria que tiene un punto de ebullición más bajo que el azeotropo éster-agua.

5^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el líquido auxiliar de arrastre es el ciclohexano.

"Perfeccionamiento en el tratamiento del ácido acético"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 5 de febrero de 1940.

LES USINES DE BELLE, Société Anonyme.



147,936

