

PATENTE DE INVENCION

Caso 131

163817

17



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamientos en la obtención de ácidos alifáticos
"anhidros partiendo de sus soluciones acuosas".

Solicitantes: LES USINES DE MELLE, domiciliados en
Saint-Leger-les-Melle, Deux-Sevres,
Francia.

Inventores: Henri Martin GUINOT y Pierre CHASSAING.

- Se sabe que los primeros términos de ácidos alifáticos se pueden obtener en estado anhidro, partiendo de sus soluciones acuosas diluidas por extracción, por medio de un disolvente y después por destilación azeotrópica del extracto. Se
5. han propuesto como agentes de extracción los productos más diversos (éter-óxidos, ésteres, cetonas, hidrocarburos, etc.) Un inconveniente comun a todos estos disolventes, sin excepción, reside en el hecho de que su coeficiente de extracción disminuye a medida que la concentración en ácido
10. de la solución a extraer es más débil, lo que prácticamente conduce a multiplicar los elementos de extracción hacia los títulos bajos, y obliga a menudo, a pesar de esta precaución,

163817



- 2 -

a dejar en las aguas residuales una cantidad apreciable de ácido que se pierde.

15. El presente invento permite evitar este inconveniente. Consiste en utilizar como agente de extracción el tetrahydrofurano o sus derivados, tales como el 2-metilo-tetrahydrofurano, el 2.2-dietilo-tetrahydrofurano, el 2.2,5.5-tetrametilo-tetrahydrofurano, etc. La sociedad solicitante ha hallado
20. en efecto que estos cuerpos además de ser excelentes disolventes de los ácidos grasos, tienen además la propiedad extraordinaria, de tener coeficientes de extracción tanto más elevados, cuanto más débil es el grado de la capa acuosa. Así, pues, en el caso de la extracción del ácido
25. acético por el metilo-tetrahydrofurano, los coeficientes de extracción son, respectivamente de 1,42 , 1,76 y 2,30 para títulos en ácido acético de la capa acuosa de 86,4 g. por litro, 54 g. por litro y 6 g. por litro. Hay que hacer notar que el más débil de estos coeficientes, es decir
30. el 1,42 sobrepasa cerca del 50% los coeficientes de los mejores disolventes conocidos hasta ahora (ésteres acéticos, acetona, etc.).

- De este modo, en el caso del ácido fórmico, los coeficientes de extracción del 2-metilo-tetrahydrofurano
35. que es de 1,04 para una concentración de la capa acuosa de 150 g., por litro, se eleva a 1,31 para un título de 65 g. por litro de la capa acuosa , y alcanza 1,62 para un título de 7 g, por litro. Asimismo, estos coeficientes sobrepasan con mucho los coeficientes de los mejores
40. disolventes conocidos.

Esta valiosa propiedad permite disminuir sensiblemente el número y las dimensiones de los elementos de la batería de extracción, asegurando una evacuación prácticamente

163817

- 3 -



perfecta de las escasas aguas.

45. Los derivados del tetrahidrofurano poseen puntos de ebullición relativamente bajos que se escalonan desde 77° para el metilo-tetrahidrofurano hasta 107° para el 2.2.5.5-tetrametilo-tetrahidrofurano. Estos puntos de ebullición permiten elegir para un ácido determinado un disolvente de punto de ebullición conveniente, que puede separarse con facilidad del ácido anhidro durante la destilación ulterior del extracto.

50. No está fuera del alcance del invento el añadir al disolvente una determinada proporción de un tercer cuerpo prácticamente insoluble en el agua, por ejemplo, un hidrocarburo, por una parte para reducir la cantidad de agua disuelta en la capa acuosa de disolvente al mismo tiempo que el ácido y aumentar así el título de ácido extraído y, por otra parte, para reducir la solubilidad del disolvente en la capa acuosa, especialmente en el caso del tetrahidrofurano mismo. Se elegirá, de preferencia, un hidrocarburo que posea un punto de ebullición muy próximo al del disolvente tetrahidrofuránico mismo, a fin de que la mezcla tenga las mismas características de un cuerpo puro durante la destilación del extracto. De este modo se podrán utilizar mezclas de tetrahidrofuranos o de metilo-tetrahidrofurano con el benceno y de tetrametilo-tetrahidrofurano con el tolueno.

60. Sea cual fuere el extracto obtenido se trata por un medio cualquiera conocido a fin de retirar al estado anhidro el ácido que contiene. Se le puede someter por ejemplo, a una destilación en el curso de la cual se efectúen simultáneamente la deshidratación azeotrópica del extracto por medio del disolvente que hace la función de arrastrar el agua, y la separación de este último de con

75

163817



- 4 -

el ácido anhídrico. En otros términos, se dispone de modo que se obtenga en la cabeza de la columna la mezcla binaria azeotrópica de manera que se consiga una decantación fácil que permita por una parte retirar el agua y por otra parte

80. recuperar el disolvente,

Sin embargo, no queda fuera del alcance del invento realizar la deshidratación azeotrópica en presencia de un arrastrador auxiliar insoluble destinado a asegurar en todos los casos una decantación satisfactoria, aun en presencia de productos volátiles, según el procedimiento descrito en la patente francesa nº 856.542 de 4 de marzo de 1939 y su adición nº 51007 de 13 de enero de 1940.

85.

Es conveniente hacer notar que el invento se aplica a la deshidratación de soluciones acuosas de ácidos alifáticos mono-carboxílicos o poli-carboxílicos, eventualmente sustituidos, por ejemplo, aquellos que encierran ácido fórmico o sus homólogos superiores, ácido cianacético, ácido láctico, ácido oxálico, ácido cítrico, etc.....

90.

Los ejemplos no limitativos que vienen a continuación, permitirán comprender de una manera perfecta el modo en que puede ejecutarse el invento:

95.

EJEMPLO 1.

Se ha propuesto obtener en estado anhídrico, el ácido acético contenido en una solución acuosa a 25%. Esta solución se trata en frío con el 2-metilo-tetrahidrofurano en batería de extracción a contra-corriente en razón de 1,5 volúmenes de disolvente por 1 volumen de solución acética a extraer.

100.

Son suficientes 10 elementos para extraer completamente el ácido de la solución acuosa. El extracto que sale de la batería encierra 167 g, de ácido acético por litro.

105.

Esta solución de ácido acético en el metilo-

163817



- 5 -

tetrahidrofurano se deshidrata por destilación azeotrópica en una columna, en el curso de cuya operación el metilo-tetrahidrofurano hace el papel de arrastrar el agua, siendo llevado el ácido anhídrido a la base de la columna.

110. A título comparativo, para tratar con idéntica eficacia la misma solución acuosa con el acetato de etilo como disolvente, será necesario utilizar una batería de 16 elementos y de servirse de 2,5 volúmenes de disolvente por volumen de solución. Además, en estas condiciones el
115. extracto que sale de la batería no contendrá más que 100 g. de ácido por litro.

EJEMPLO 2.

Se va a tratar una solución acuosa de ácido fórmico al 15% que contiene impurezas tales como desperdicios celulósicos y sales minerales.

120.

Esta solución se trata con 1,5 veces su volumen de metilo-tetrahidrofurano en una batería de extracción metódica a contra-corriente. Son suficientes 12 elementos de extracción para hacer pasar la totalidad del ácido al disolvente, estando las escasas aguas que salen de la batería completamente desacidificadas y pudiendo desecharse.

125.

El extracto obtenido encierra 100 g. de ácido por litro.

Se trata de la manera conocida para extraer de él el ácido anhídrido.

130.

A título comparativo, el empleo del éter sulfúrico necesaria, para la extracción de la misma solución de ácido fórmico, 36 elementos, es decir, tres veces más que en el caso del metilo-tetrahidrofurano, y esto con la condición de emplear 4 volúmenes de éter para un volumen de solución fórmica, o sea cerca de tres veces más de disolvente que en el caso del metilo-tetrahidrofurano.

135.

EJEMPLO 3.

Se va a extraer ácido cianacético acuoso al 15%.

163817



- 6 -

Se utilizará como disolvente el 2.2.5.5-tetrametilo-tetra-
hidrofureno cuyo coeficiente de extracción varía de 2,4 a
140. 3,25 para concentraciones de la capa acuosa de 150 y 8,5 g.
por litro respectivamente.

En una batería de extracción de 4 elementos se trata el
ácido con el 2.2.5.5-tetrametilo-tetrahidrofureno en volúmenes
iguales. Se recupera así 99,85% del ácido cianacético inicial-
145. mente contenido en la solución acuosa. La proporción de
ácido extraído es de 40,7%.

El tetrametilo-tetrahidrofureno que hierve a 115°
sirve de arrastrador del agua durante la deshidratación
azeotrópica ulterior del extracto.

150. Cabe igualmente dentro del alcance del invento tratar
las soluciones acuosas que contienen mezclas de ácidos alifá-
ticos, efectuándose la separación de estos ácidos entre sí
por la mezcla anhidra.

EJEMPLO 4.

155. Se trata de recuperar los ácidos acético y butírico
a partir de un jugo aceto-butírico de fermentación que contiene
2% de ácidos totales en los que 2/3 son de ácido butírico
y 1/3 de ácido acético.

Se utilizará como disolvente el 2.2-dimetilo-tetra-
160. hidrofureno cuyo coeficiente de extracción es notablemente
elevado (superior a 3), a pesar de la baja proporción de
jugo a extraer.

En estas condiciones es suficiente 0,5 de volumen
de disolvente para 1 volumen de solución a extraer para
165. recuperar 99,75% de los ácidos inicialmente contenidos en
el jugo utilizando una batería de 11 elementos.

El extracto ácido se deshidrata después por los
métodos usuales. En el curso de esta operación el 2.2-dimetilo-

163817



- 7 -

170. tetrahidrofurano que hierve a 90-92º hace el papel de arrestrador del agua. La mezcla de ácidos anhídros así obtenida se separa en sus elementos por rectificación.

Se puede, sin salirse del alcance del invento, trabajar a una presión diferente de la presión atmosférica.

N O T A

175. 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 altere su principio fundamental. También se hace constar

180. que dicho invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 13 de febrero de 1943, señalada con el nº 475.185, 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

185. lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Perfeccionamientos en la obtención de ácidos alifáticos anhídros partiendo de sus soluciones acuosas"; caracterizándose por la siguiente:

REIVINDICACION.

190. Perfeccionamientos en la obtención de ácidos alifáticos anhídros, partiendo de sus soluciones acuosas, por extracción por medio de un disolvente y deshidratación azeotrópica del extracto, que se caracteriza por la aplicación como disolvente para la extracción y, eventualmente como arrestrador

195. para la deshidratación subsiguiente, de un compuesto de la clase del tetrahidrofurano, tal como el tetrahidrofurano mismo, el 2-metilo-tetrahidrofurano, el 2,5-dimetilo-tetrahidrofurano, etc... , pudiendo utilizarse estos compuestos solos o mezclados entre sí o con hidrocarburos de

200. puntos de ebullición idénticos o muy semejantes.

163817



- 8 -

"Perfeccionamientos en la obtención de ácidos alifáticos anhídros partiendo de sus soluciones acuosas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

205.

Madrid 19 de noviembre de 1943.

LES USINES DE MELLE.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO