



AGU. 1937

325770

325770

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FABRIKWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Mesiter Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RECUPERACION DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN ETHER GLICOLICO Y ACIDOS HEXADIENICOS".

Memoria descriptiva

5 En la fabricación de ácido sórbico por disociación térmica de un poliéster obtenido a partir de crotonaldehído y cetena en un éter poliglicólico que sirve como disolvente, resultan como es sabido aguas de lavado que, además de ácidos hexadienicos, contienen hasta 25% en peso de éteres poliglicólicos. Hasta ahora se acostumbraba a obtener el éter poliglicólico por destilación desde estas aguas de lavado. Si se trata de éteres poliglicólicos cuyos puntos de ebullición son más altos que el del agua, entonces debe evaporarse una cantidad relativamente grande de agua. Esto resulta antieconómico a consecuencia del elevado calor de vaporización del agua. Cuando el éter poliglicólico es, además, volátil con el vapor de agua o si forma un azeotropo con el agua,

10

325770



1957

no resulta posible una separación técnica de los componentes por simple destilación.

15 El objeto del invento es un procedimiento para el tratamiento de recuperación de soluciones acuosas que contienen éteres poliglicólicos y ácidos hexadienólicos, que se caracteriza porque la solución acuosa se calienta durante 0,5 a 5 horas a 70° a 150° C y la fase orgánica que se separa entonces se retira de la fase acuosa restante.

20 Bajo el concepto de "ésteres glicólicos" han de entenderse en esta Memoria especialmente compuestos de la fórmula general $R_1(-OCH_2-CH_2O-)_nR_2$, en la que n es un número entero de 1 a 3, R_1 y R_2 son restos alcohilo de la fórmula C_xH_{2x+1} y x es un número entero de 1 a 4. La mayoría de estos compuestos son miscibles con agua a 20° C. en cualquier proporción. Los éteres poliglicólicos y, por tanto, los compuestos de la fórmula anterior, 25 en los cuales n sea mayor que 1, son los preferidos en el sentido del invento.

30 Éteres glicólicos apropiados son, por ejemplo, éter dibutílico de etilenglicol, éter mixto etílico y butílico de etilenglicol, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter dipropílico de dietilenglicol, éter dimetilico de trietilenglicol y éter dietílico de trietilenglicol.

Bajo la expresión "ácidos hexadienólicos" se entienden en lo que sigue especialmente los cuatro ácidos hexadien-(2,4)-ólicos isómeros de posición. La forma trans-2, trans-4 es, como se sabe, el ácido sórbico.

35 Las soluciones a tratar contienen en general aproximadamente 5 a 95%, preferiblemente 10 a 30% en peso, de éteres glicólicos y 0,5 a 40, preferiblemente 1 a 10% en peso de ácidos hexadienólicos.

40 Por el calentamiento de la solución empleado de acuerdo con el invento se forman dos fases. En una primera fase, específicamente más ligera, se encuentra la mayor parte de las materias orgánicas (ésteres glicólicos y ácidos hexadienólicos) junto con un poco de agua. Esta fase se denomina "fase orgánica" en lo que sigue. La segunda fase, específicamente más pesada, consiste predominantemente en agua y contiene sólo pequeñas cantidades de las citadas sustancias orgánicas, preferiblemente en concentraciones de menos de 10% en peso. Esta fase se denominará fase acuosa 45 en lo que sigue.



El procedimiento puede llevarse a cabo en forma discontinua o en forma continua.

50

La temperatura hasta la cual se calienta adecuadamente la solución acuosa en tratamiento, con el fin de lograr una separación óptima, depende de la naturaleza del éter glicólico involucrado. Si la temperatura necesaria es mayor de 100° C, entonces la separación debe realizarse a una presión, que es mayor que la correspondiente presión de ebullición del agua: Esta sobrepresión está adecuadamente en una gama de 1 a 6 atm. man. Si la solución acuosa en tratamiento contiene mezclas de diversos éteres de glicol, entonces, las propiedades del éter glicólico que exija la máxima temperatura de separación, serán decisivas para las condiciones a las cuales debe someterse toda la solución acuosa en tratamiento.

55

60

Los tiempos totales de permanencia para el material de tratamiento, consistente en la solución acuosa de tratamiento y las fases que se forman de ella por el calentamiento, en el espacio en el cual se realiza el tratamiento de recuperación según el invento, fluctúan entre 0,5 y 5, preferiblemente entre 1 y 2 horas.

65

70

La separación de las fases orgánica y acuosa resulta tanto más completa cuanto más altas sean las dos capas en el recipiente de separación. La superficie limitrofe de las fases se mantiene, por tanto, relativamente pequeña mediante la disposición adecuada de los aparatos. Se emplea convenientemente un tubo vertical en el cual se alimenta de manera dosificada la mezcla de tratamiento mediante una bomba, adecuadamente en la parte central del tubo. La fase orgánica pasa por la cabeza del tubo cuando éste se hace funcionar sin presión. La fase acuosa se recoge del extremo inferior del tubo. Cuando el funcionamiento es a presión, la fase orgánica, asimismo por la cabeza, es vaciada a través de un colector de manera discontinua o continua por medio de una válvula de regulación. La fase acuosa se toma asimismo a través de una válvula de expansión.

75

Es conveniente condensar el vapor de agua en un enfriador conectado a continuación.

80

El éter glicólico que queda en la fase acuosa después de la separación de las fases puede retirarse eventualmente por destilación en forma de un ezeotropo con agua y alimentarse de nuevo al tratamiento de acuerdo con el invento. El éter glicólico separado, que contiene ácidos hexadienólicos,

325770



1967

85 puede emplearse nuevamente como disolvente para el poliéster para la preparación de la mezcla de tratamiento para la disociación térmica de los poliésteres. El resto de agua todavía residual en el éter glicólico recuperado no desempeña función alguna en comparación con toda la cantidad de disolvente que se encuentra en circulación. En la disociación del poliéster y la destilación del ácido sórbico este agua residual es separada forzosamente a cada pasada.

90 El invento se explicará por los siguientes ejemplo. Todos los porcentajes indicados son porcentajes en peso.

Ejemplo 1.

95 Se emplea una columna de separación que consiste en un tubo de vidrio vertical, rodeado por una camisa, que se calienta a 90° C. La mezcla a tratar se alimenta por medio de una bomba dosificadora con tal velocidad de paso que resulte un tiempo de permanencia de 2 horas para el material en tratamiento. La fase orgánica sale por la cabeza de la columna separadora. La fase acuosa se recoge en el pie de la columna, a través de una válvula de regulación.

La mezcla de tratamiento tiene la composición siguiente:

100	Agua	79,5%
	Eter dietílico de dietilenglicol	19,9%
	Acidos hexadienólicos	0,6%

Composición de ambas fases después de la separación:

Fase orgánica:

105	Agua	9,0%
	Eter dietílico de dietilenglicol	88,6%
	Acidos hexadienólicos	2,4%

Fase acuosa:

	Agua	93,7%
110	Eter dietílico de dietilenglicol	6,1%
	Acidos hexadienólicos	0,2%

Ejemplo 2.

115 Se emplea una columna de separación que consiste en un tubo de acero vertical, rodeado por una camisa, que es calentado con vapor de baja presión. La mezcla de tratamiento es alimentada con una bomba dosificadora en tal medida que resulte un tiempo de permanencia para el material en

325770



tratamiento de 4 horas. El espacio de gas por encima de la fase orgánica es mantenido, por inyección de nitrógeno, a una presión constante de 2,4 atm. man. En el líquido en tratamiento la temperatura asciende a 130°C.

120 La fase orgánica sale por la cabeza de la columna a un colector cerrado enfriado. Desde el colector se vacía el contenido discontinuamente a través de una válvula. La fase acuosa se retira continuamente al pie de la columna mediante una válvula. El vapor de agua expandido se condensa en un enfriador conectado a continuación.

125 Composición de la mezcla de tratamiento:

Agua	86,0%
Eter dimetilico de trietilenglicol	11,4%
Acidos hexadienólicos	2,6%

Composición de las dos fases después de la separación:

130 Fase orgánica:

Agua	11,2%
Eter dimetilico de trietilenglicol	76,1%
Acidos hexadienólicos	12,7%

Fase acuosa:

135 Agua	91,8%
Eter dimetilico de trietilenglicol	6,5%
Acidos hexadienólicos	1,7%

Ejemplo 3.

140 La disposición del ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el Ejemplo 2.

El éter poliglicólico técnico contenido en la mezcla de tratamiento constituye una mezcla de éter dietílico de dietilenglicol y éter dietílico de trietilenglicol junto con pequeñas proporciones de éteres glicólicos de grado de oxietilación menor y mayor.

145 Composición de la mezcla de tratamiento:

Agua	77,1%
Eter dietílico de poliglicol	21,1%
Acidos hexadienólicos	1,8%

Composición de ambas fases después de la separación:

150 Fase orgánica:

Agua	9,3%
------------	------

325770



	Eter dietílico de poliglicol	77,3%
	Acidos hexadienólicos	13,4%
	Fase acuosa:	
155	Agua	93,1%
	Eter dietílico de poliglicol	5,5%
	Acidos hexadienólicos	1,4%

160 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 24 de Abril de 1.965 bajo el número F 45 897 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

165 1). Procedimiento para el tratamiento de recuperación de soluciones acuosas que contienen éteres glicólicos y ácidos hexadienólicos, caracterizado porque se calienta la solución acuosa 0,5 a 5 horas a 70 a 150º C. y la fase orgánica que entonces se separa se retira de la fase acuosa remanente.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque las dos fases son separadas de modo continuo.

170 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque la solución es calentada a temperaturas de más de 100º C. bajo presiones de 1 a 6 atm. man.

4). PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RECUPERACION DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN ETTER GLICOLICO Y ACIDOS HEXADIENICOS".

175 Esta Memoria consta de seis hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de Abril de 1966