

326817

P - 31.880

Pos. VGF 1250 Sp.



326817

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE GLICOLES, QUE ESTAN IMPURIFICADOS POR PRODUCTOS DE OXIDACION".

---

5     La fabricación de poliésteres, especialmente de poli(tereftalato de etileno) se efectúa a altas temperaturas de una manera de por sí conocida por transesterificación de tereftalato de dialcoholo y glicol y subsiguientemente por policondensación del tereftalato de bishidro- xialcoholo resultante en la primera etapa. En este caso se forman grandes cantidades de glicol, que se separan en la etapa de policondensación, en forma de subproducto. Para desarrollar económicamente el procedimiento de fabri-



cación, se recupera de nuevo glicol, se purifica y se introduce de nuevo en el proceso de elaboración. En un proceso activo de purificación no solamente deben ser eliminadas las coloraciones del glicol sino también sus productos de oxidación, por ejemplo aldehidos, oxiácidos etc.

5 El procedimiento usual para la purificación de glicol es la destilación, en la que solamente se puede obtener puro aproximadamente el 70% del glicol, mientras que deben ser tratadas de nuevo fracciones de cabeza y de cola, 10 lo que origina grandes pérdidas. La destilación produce además considerables costes de energía, ya que la temperatura de cabeza de la columna debe ser al menos de 197°C. Además el caudal posible por unidad de tiempo y columna de destilación es muy limitado, lo cual limita aún más la 15 economía de este procedimiento. Se propuso también ya tratar el glicol impurificado con ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o también  $ZnCl_2$ , antes de la destilación. Además se propuso diluir el glicol impurificado con agua y acidificar con un ácido mineral fuerte, 20 después de lo cual se filtra, se separa parcialmente el agua, se neutraliza y finalmente se obtiene o recupera el etilenglicol por destilación.

25 Estos procedimientos, a causa de la destilación que hay que efectuar siempre, poseen las desventajas antes descritas.

Se ha encontrado ahora que el glicol no solamente podía ser decolorado sino también liberado de las impurezas oxidantes, por ejemplo aldehidos etc, de manera que se suprime una destilación, o la destilación se hace necesaria 30 solamente para una pequeña parte del glicol, cuando el gli-

3268 17 17 MAY.



col impurificado se añade de 0,2 a 10% en peso de una montmorillonita en forma de polvo disgregada con ácidos minerales con la composición de 50 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , 10 a 23% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 a 7% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1 a 5% de  $\text{MgO}$ , 0,5 a 4% de  $\text{CaO}$  y 0,2 a 1,5% de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , o de Hektorita activada con ácido de la composición 50 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , 0,3 a 1,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,3 a 2,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2 a 5,5% de  $\text{CaO}$  y 10 a 30% de  $\text{MgO}$ , se calienta durante 10 a 60 minutos bajo agitación desde 70 a 130°C, y se separa por filtración el glicol de los materiales sólidos. Los precedentes productos son fabricados por la firma Süd-Chemie AG, Munich, bajo la marca "Tonsil".

Se logran productos especialmente buenos cuando al tratamiento del glicol impurificado con la montmorillonita o hektorita activadas con ácido antes descritas se efectúa bajo una presión disminuida de 10 a 50 torr.

Una nueva variación del procedimiento consiste en que el tratamiento con la montmorillonita o la hektorita activada con ácido se efectúa con adición de 3 a 50% de carbón activo.

Ya que los oligómeros del éster de ácido tereftálico contenidos en el glicol impurificado no son adsorbidos por las montmorillonitas o hektoritas activadas con ácido, es posible recuperar estos desde el filtrado o devolverlos con el glicol purificado de nuevo al proceso de condensación. Con este fin se filtra en caliente después de la purificación de manera que los oligómeros permanecen en solución.

El procedimiento según el invento es no solo especialmente ventajoso en lo que se refiere a la acción de purifi-



cación, sino que permite también la purificación de mayores cantidades de glicol impurificado por una determinada unidad de tiempo.

5 Aunque la decoloración de grasas, aceites y productos similares con montmorillonitas o hektoritas activadas con ácido, que se cuentan entre las denominadas tierras de blanqueado, es de por sí conocida, no se podía esperar el efecto a lograr con el procedimiento según el invento de la separación de los productos de oxidación y del ahorro de la  
10 operación de destilación. En intentos con diversas tierras de blanqueo manteniendo distintas condiciones de proceso se comprobó que es posible en efecto separar del glicol impurezas tales como hierro, pero no los productos de oxidación del glicol que perturban extraordinariamente en la nueva  
15 utilización.

Solamente la montmorillonita o la hektorita activadas con ácido, tal como se describen anteriormente, y el mantenimiento de las condiciones de proceso según el invento, trajeron consigo los resultados deseados.

20 El procedimiento es explicado por los siguientes ejemplos:

1.- 100 g, de glicol impurificado, que contenía 267 ppm de aldehidos, fueron calentados a 70°C y se mezclaron con 2% en peso de una montmorillonita activada con ácidos, la cual  
25 está en el mercado bajo el nombre registrado "Tonsil L 80". Bajo agitación se calentó a 90-95°C y a esta temperatura se agitó bien durante otros 20 minutos. El glicol caliente fué entonces separado por filtración de la tierra de blanqueo. En el glicol purificado se comprobó un contenido residual  
30 de 51 p.p.m. de aldehido libres.

3268 17 17 MAY.



- 2.- Un ensayo ejecutado como en el ejemplo 1, pero con una temperatura de tratamiento de 120°C, dió una concentración de aldehído de 5 p.p.m.
- 3.- 100 g de glicol, que contenía las impurezas indicadas en el ejemplo 1, fueron calentados a 70°C aproximadamente en un matraz de 3 bocas, que estaba provisto con agitador-conexión de vacío y tubo de introducción, se añadió 2% en peso de "Tonsil L 80" y se estableció el vacío. Bajo agitación se calentó a 95°C y se agitó durante 20 minutos a esta temperatura y un vacío de 18 mm de Hg. Seguidamente se filtró en caliente. En el glicol purificado ya no se pudo comprobar ningún aldehído libre más.
- 4.- 100 g de glicol, que contenía las impurezas indicadas en el ejemplo 1, fueron precalentados a 70°C, después fueron mezclados con 2% en peso de una hektorita activada con ácido y fueron tratados después como en el ejemplo 3. El glicol purificado mostró una cantidad residual en aldehídos libres de 70 p.p.m.
- 5.- 100 g. de glicol que contenía 267 p.p.m. de aldehídos, fueron precalentados a 70°C -tal como se describe en el ejemplo 3- y después fueron mezclados con 2% en peso de una hektorita activada con ácido. Después se hizo el vacío en el recipiente de reacción hasta una presión de 18 mm de Hg y se calentó bajo agitación a 100°C. Después de 20 minutos se filtró en caliente. En el glicol purificado estaban contenidos todavía 58 p.p.m. de aldehídos.
- 6.- 100 g de glicol impurificado con 267 p.p.m. de aldehídos libres fueron tratados -tal como se describe en el ejemplo 1- con 0,5% en peso de "Tonsil L 80", fueron filtrados en caliente y fueron agitados nuevamente con 0,5% de "Tonsil L 80"



a 95°C durante 20 minutos. Después de la filtración el glicol fué tratado de nuevo 2 veces cada vez con 0,5% en peso de adsorbente, tal como se describe en el ejemplo 1, pero aquí la filtración tuvo lugar en cada caso después de enfriar a la temperatura ambiente. El glicol así purificado dió un contenido en aldehidos de 15 p.p.m. y con un almacenamiento en frio no se separó ningún oligómero difícilmente soluble.

7.- Un glicol, que contenía 200 p.p.m. de aldehidos libres, fué tratado -tal como se describe en el ejemplo 1- con 0,5% de montmorillonita activada con ácido "Tonsil Optimum". El contenido en aldehidos bajó de esta manera hasta 75 ppm.

Al utilizar 2% de "Tonsil Optimum" bajo condiciones por lo demás iguales el contenido residual en aldehidos fué de 57 ppm.

8.- Ensayo de comparación: Un glicol impurificado que contenía 200 p.p.m. de aldehidos, fué tratado con montmorillonita natural no activada con ácidos, que es conocida bajo la marca "Tonsil 13", a 95°C y 20 minutos de tiempo de contacto, tal como se describe en el ejemplo . Después de la filtración el glicol mostraba todavía 200 p.p.m. de aldehidos libres.

9.- 100 g. de glicol impurificado con un contenido en aldehidos libres de 267 p.p.m. fué tratado -tal como se describe en el ejemplo 1- con 0,5% de "Tonsil L 80", al que se habían mezclado 20% de carbón activo. El contenido en aldehidos bajó hasta 42 p.p.m.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la

3268 17

17 M



República Federal Alemana el 19 de Mayo de 1965, bajo el nº V 28502 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º. - Un procedimiento para el tratamiento de glicoles, que están impurificados por productos de oxidación, caracterizado porque al glicol impurificado se añaden 0,2 a 10% en peso de montmorillonita pulverulenta disgregada con ácidos minerales con la composición de 50 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , 10 a 23% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 a 7% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1 a 5% de  $\text{MgO}$ , 0,5 a 4% de  $\text{CaO}$  y 0,2 a 1,5% de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , o  
15 de hektorita activada con ácido con la composición 50 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , 0,3 a 1,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,3 a 2,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2 a 5,5% de  $\text{CaO}$ , 10 a 30% de  $\text{MgO}$ , se calienta durante 10 a 60 minutos bajo agitación de 70 a 130°C y se separa por filtración el glicol de los materiales sólidos.

20 2º - Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento del glicol impurificado con la montmorillonita o la hektorita activadas con ácido se efectúa con utilización de una presión disminuida de 50 a 10 torr.

25 3º. - Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento del glicol impurifi-

3268 17 17 MAY



cado se verifica con montmorillonita o hektorita activa-  
da con ácido, a la que se ha añadido de 3 a 30% de car-  
bón activo.

5 4º. - Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se separa por filtración en caliente  
de los minerales activados con ácido y así los oligóme-  
ros contenidos en el glicol pueden ser devueltos al pro-  
ceso de condensación.

10 5º. - Un procedimiento para el tratamiento de glico-  
les, que están impurificados por productos de oxidación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede  
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

17 MAY. 1955

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder.

DG/

M. O. V.