

331733

P.- 33.106

OZ 282



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 29 de Septiembre de 1.966, con el núm. 331.733

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zurich,
Suiza., por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE SUSTANCIAS ORGANICAS"

Un gran número de compuestos orgánicos es necesitado
en forma muy pura para determinados fines de utilización. Así
por ejemplo, para los monómeros de poliamidas y de poliésteres
y de sus productos previos se establecen altas exigencias de pu-
reza para que los productos finales alcancen la calidad busca-
da.

Para la purificación de sustancias orgánicas se cono-
cen numerosas métodos. Los procedimientos más usuales son des-
tilación, recristalización a partir de disolventes, y también
el tratamiento de los materiales disueltos con intercambiadores



de iones o con productos quimicos, tales como por ejemplo agentes oxidantes o de oxidación.

5 En una deslitación, el consumo de energia para procurar el calor de evaporación es muy grande y frecuentemente las impurezas pueden ser eliminadas solo de forma incompleta. Algunas sustancias no pueden ser tampoco destiladas de ninguna manera a causa de su alto punto de ebullición.

10 En la recristalización a partir de disolventes se debe trabajar con un mayor volumen de líquido. La recuperación del disolvente precisa de nuevo una destilación, que está asociada con pérdidas. La sustancia purificada propiamente dicha debe ser secada.

15 El tratamiento de una sustancia orgánica con intercambiadores de iones, ácidos inorgánicos, lejías o agentes de oxidación la mayor parte de las veces es satisfactoria solo en unión con una subsiguiente destilación. Tambien, los agentes de oxidación pueden por ejemplo atacar a la sustancia a purificar.

20 Tambien es conocido purificar sustancias orgánicas por cristalización parcial desde la masa fundida. Este método tiene por una parte la ventaja de que no se necesitan productos quimicos extraños y además este método en comparación con una destilación es energéticamente muy favorable ya que el calor de evaporación es un multiplo del calor de fusión, El efecto de purificación en la cristalización desde la masa fundida consiste en
25 que muchas impurezas de una sustancia orgánica son de punto de fusión más bajo o forman con la sustancia autecticos de puntos de fusión mas bajos. Si la masa fundida de una sustancia orgánica se enfría hasta su punto de solidificación, se deja cristalizar una parte de la sustancia y después se separan los cristales de la masa fundida restante, la masa fundida se enriquece
30



en impurezas y los cristales son mas puros de lo que era la sustancia de partida.

5 En la cristalización desde la masa fundida el calor de fusión es liberado de nuevo como calor de cristalización. Esta cantidad de calor debe ser eliminada hasta que resulte una masa cristalina todavia bien separable. La eliminación de calor puede tener lugar por ejemplo en un refrigerador rascado con, lo cual sin embargo es muy costoso en cuanto a los aparatos. Una posibilidad de eliminar calor es además la introducción de un gas inerte. Sin embargo por causa del limitado calor específico de los gases es necesario una gran circulación de gas y un gran margen de tiempo.

10

Se ha encontrado ahora que se puede eliminar el calor de cristalización muy facilmente fundiendo solo parcialmente la sustancia a purificar y añadiendo después el resto en forma sólida a la masa fundida. Para ello, la sustancia sólida añadida se calienta hasta la emperatura de fusión e de solidificación y extrae de esta manera calor de cristalización de la masa fundida. De manera sorprendente se mostró que ya después de un corto mezclado la sustancia sólida añadida se encontraba tambien en equilibrio de fusión. Una ventaja adicional en este caso, en cualquier caso para sustancias cuyo punto de fusión esta por encima de la temperatura ambiente es que debe ser aplicada solamente una parte del calor de fusión.

15

20

El objeto de este invento es un procedimiento para la purificación de sustancias orgánicas que funden sin descomponerse y forman cristales, caracterizado porque a una masa fundida de dicha sustancia mantenida adiabaticamente se añaden sólidos de la misma sustancia orgánica y después de establecer el equilibrio de fusión se separa la mezcla resultante en masa fundida

25

30



y cristales.

Para obtener una masa cristalina fácilmente separable esta debe tener todavía una suficiente fluidez. Según la sustancia la masa cristalina puede contener incluso 70% y más de cristales. No es interesante por razones económicas trabajar con concentraciones más bajas que el 10%.

Una ventaja de este procedimiento es que este puede ser realizado de manera que se obtiene una masa cristalina con una composición enteramente determinada. A partir de la temperatura de solidificación, de la temperatura del sólido y de la masa fundida, del calor específico y del calor de cristalización o de fusión de la sustancia a purificar se pueden calcular las cantidades de sólido y de masa fundida que se deben mezclar para obtener una masa cristalina con la composición deseada.

Por ejemplo, si se quiere purificar de esta manera fenol, que tiene un punto de solidificación de 40°C, un calor específico de 0,34 cal/g y un calor de fusión de 28,6 cal/g, se deben añadir por ejemplo 41 g de fenol en forma sólida a 20°C a 59 g de masa fundida de fenol a 41°C, para obtener una masa cristalina que contiene aproximadamente 50% de cristales.

Para la purificación según este procedimiento son apropiadas en principio todas las sustancias que funden sin descomponerse y forman cristales, tales como por ejemplo, entre otras, ciclohexano, ciclododecanol, ciclododecanona, ciclohexanonoxima, hexametilendiamina, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido omega-noundecanoico, ácido ciclododecanocarboxílico, ácido adipico, benceno, p-xileno, fenol, ester metílico del ácido p-hidroxibenzoico y tereftalato de dimetilo.

La sustancia sólida puede ser añadida a la masa fundida en forma de cristales, de polvos o de escamas, debiéndose procu-



rar, para un rapido establecimiento del equilibrio de fusión, un buen mezclado del conjunto. Esto se efectúa por ligera agitación o por introducción de un gas inerte para la sustancia orgánica y precalentado, tal como por ejemplo nitrogeno.

5 El recipiente de cristalización debe ser protegido de perdidas de calor para que se impida la formación de incrustaciones y se pueda mantener el balance de calor. Esto se efectúa por medio de un aislamiento usual del recipiente o por medio de una doble envoltura, que contiene un líquido que es regulado
10 por termostato a la temperatura de solidificación.

Los cristales resultantes son separados de la masa fundida con un dispositivo de filtración correspondientemente precalentado, por ejemplo un filtro de succión o una centrifuga de deslizamiento.

15 La masas fundidas separadas, según la pureza de la sustancia de partida, pueden ser utilizadas una o varias veces para la cristalización sin que en este caso se disminuya la calidad de los cristales obtenidos. Según la cantidad de las impurezas, se puede recuperar a partir del material a purificar hasta más
20 de 80% de sustancia pura.

El procedimiento puede ser realizado de manera discontinua o continua. Para la cristalización continua se utiliza por ejemplo un tubo de cristalización que contiene una masa -
cristalina de la sustancia que se encuentra en equilibrio de fusión. En la medida en que se retira por debajo masa cristalina
25 y se la conduce a una centrifuga de deslizamiento, se introducen por arriba bajo agitación masa fundida y material sólido en una determinada proporción. Las cantidades introducidas y retiradas son escogidas en relación con el tamaño del recipiente de manera
30 que resulte un tiempo de permanencia suficiente para el estable-



cimiento del equilibrio de fusión.

Los siguientes ejemplos deben explicar aún más el procedimiento según el invento presente, pero sin limitarlo de ninguna manera. La temperatura está dada en °C.

5 Ejemplo 1. En un recipiente de V_4 de 120 litros, que tiene un serpentín de caldeo soldado en el exterior, que está bien aislado y está equipado con un agitador y una válvula de salida caldeable, se funden 75 kg de ciclohexanonoxima de punto de fusión 82-89°C. La masa fundida tiene una temperatura de 90°C. 10 Entonces el caldeo del recipiente es regulado termostáticamente en 88°C. Después se añaden bajo agitación en 20 minutos 25 kg de ciclohexanonoxima sólida a 25°C en forma cristalina, de la misma calidad que la masa fundida. La temperatura de la mezcla permanece ahora constante en 88,5°C. Se agita durante 20 minutos 15 adicionales, después de lo cual la masa de fusión es llevada a una centrifuga de deslizamiento caldeada a 88°C. Se obtienen 55 kg de ciclohexanonoxima cristalizada con un punto de fusión de 90°C.

Ejemplo 2. 90 kg de ciclohexanonoxima con un punto de fusión de 80-88°C que procede de las masas fundidas de precedentes cristalizaciones, son purificados en el aparato indicado en el ejemplo 1. De estos, se funden 72 kg de oxima a 90°C, después de lo cual se regula termostáticamente el caldeo del recipiente en 88°C. En la masa fundida a 90°C se introducen los restantes 25 18 kg de oxima en 15 minutos. Después de 20 minutos adicionales de agitación se conduce la masa cristalina resultante a una centrifuga precalentada a 88°C.

Se obtienen 46 g de ciclohexanonoxima cristalizada con un punto de fusión de 90°C.

30 Ejemplo 3. En el mismo aparato indicado en el Ejemplo 1



se funden 55 kg de fenol con un punto de fusión de 36-38°C.

5 En la masa fundida a 40°C se mezclan 45 kg de fenol a 26°C y de la misma calidad que la masa fundida, excluyendo el aire y la humedad, en un espacio de 30 minutos, después de haber sido regulado termostáticamente el recipiente en 38°C. Se agita durante 15 minutos adicionales, y después se centrifuga la masa cristalina.

Se obtienen 47 kg de cristales que tienen un punto de fusión de 41°C.

10 Ejemplo 4. En el mismo aparato indicado en el Ejemplo 1 se purifican 100 kg de ciclododecanona con un punto de fusión de 57-59°C. De estos 85 kg son fundidos a 61°C y regulados termostáticamente a una temperatura de 60°C. Entonces se añaden en 15 minutos bajo agitación los restantes 15 kg de ciclododeca-
15 nona a 26°C. Después de 15 minutos adicionales de agitación se centrifuga la masa cristalina obtenida. Se obtienen 51 kg de cristales con un punto de fusión de 62°C.

Ejemplo 5. En el mismo aparato descrito en el ejemplo 1 se funden a 140°C 86 kg de tereftalato de dimetilo de punto de fusión 136-137, 5°C, la masa fundida es regulada termostáticamente a 138°C. Después se mezclan en 15 minutos, 14 kg de cristales de tereftalato de dimetilo a 28°C y con la misma calidad que la masa fundida. Se sigue agitando durante 20 minutos adicionales y después se lleva la masa cristalina a una centrifuga de desli-
25 zamiento.

Se obtienen 54 kg de tereftalato de dimetilo cristalizado con un punto de fusión de 139°C.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 1 de Octubre de 1.965, bajo el núm. 13616/65, se aco-
30 ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

- 5 1.- Un procedimiento para la purificación de sustancias orgánicas con excepción de lactamas, que funden sin descomponerse y forman cristales, caracterizado porque a una masa fundida de dicha sustancia mantenida adiabaticamente se añaden sólidos de la misma sustancia orgánica y después de establecer el equilibrio de fusión se separa la torta cristalina de la masa fundida.
10 dida.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se escoge la proporción de masa fundida a sustancia sólida añadida de manera que la mezcla resultante contenga de 10 a 80% en peso de cristales.
- 15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se purifica ciclohexanonoxima.
- 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se purifica fenol.
- 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2
20 caracterizado porque se purifica ciclododecanona.
- 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se purifica tereftalato de dimetilo.
- 7.- Un procedimiento para la purificación de sustancias orgánicas.



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

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

Madrid,

P.A.

10 NOV. 1969

Alberto de la Cruz
Por Poder

MGM/-