

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C07  
SURCLASE C

P.- 42.883

Nº EP-69-75

372341

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de EL PASO PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 7th Street and North Grant Street, Odessa,  
Tejas, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ACIDOS CAR  
BOXILICOS ORGANICOS CONTENIDOS EN SOLUCION ACUOSA"  
(Clase Internacional C07c)

=====

BAD ORIGINAL



Este invento se relaciona a un proceso para la recuperación y/o aislamiento de ácidos orgánicos carboxílicos contenidos en soluciones acuosas y particularmente a un proceso para su separación y/o aislamiento de cada uno o de otros materiales como los derivados del éster.

La profesión está bien enterada de los procesos que existen para producir ácidos útiles tales como el ácido adípico, oxidando naftanos, ketonas cicloalifáticas o alcoholes cicloalifáticos con ácido nítrico en presencia de catalizadores de oxidación de compuesto metálico. Tales procesos comprenden, en general, el calentamiento de materiales específicos tales como ciclohexano, ciclohexanol, y/o ciclohexanona, en ácido nítrico a más o menos a 40° a 140°C usando generalmente ácido nítrico de 20 a 40% de fuerza para producir una mezcla de oxidación resultante comprendiendo el ácido adípico junto con pequeñas cantidades de otros ácidos bicarboxílicos en conjunto con los componentes no usados, del ácido nítrico y catalizadores. Generalmente, la profesión recupera consecuentemente una cantidad sustancial de ácido adípico deseado enfriando la solución y filtrándola para sacar el ácido adípico cristalizado. Tales procesos para producir el ácido adípico son conocidos, por ejemplo, en el arte anterior, de los U.S. Patent Numbers 2.791,566; 2.840.607; 3.338,959; 2.971.010; 2.439.513; y 2.557.281.

El ácido adípico, por supuesto, es un intermedio importante para la producción de nylon por copolimerización consecuente con hexametilendiamina para producir una poliamida capaz de ser hilada y tornada en una fibra que tenga una cantidad de características deseables.



Muchos otros usos de este material les son conocidos a -  
la profesión.

5 Mientras que la profesión está bien enterada -  
de como recuperar la mayor cantidad de ácido adípico. -  
muy poca atención se le está poniendo a los procedimien-  
tos para recuperar el restante del ácido adípico también  
como, los otros ácidos bicarboxílicos contenidos en el  
oxidato resultante.

10 En el proceso para la oxidación de ácido ní--  
trico de ciclohexanol y/o ciclohexanona significantes -  
cantidades de ácido succínico y ácido glutárico son for-  
madas como co-productos en mezcla con el ácido adípico.  
Varios, bien conocidos, esquemas, de cristalización han  
15 sido usados anteriormente en la industria para tratar -  
de hacer una separación, y generalmente, una cantidad --  
sustancial de ácido adípico ha sido sañada por medio de  
éstos procedimientos. Ultimamente, sin embargo, una ma-  
dre licor se ha obtenido de estas operaciones la cuál -  
contiene ácido succínico, ácido glutárico y una cantidad  
20 pequeña de ácido adípico en tales proporciones que los  
pasos para una concentración y cristalización ulteriores  
van ha producir sólo mezclas de estos ácidos bibásicos.  
En suma, como un resultado de la supresión de ácido adí-  
pico por cristalización y la supresión del agua y el --  
25 ácido nítrico por volatilización, la concentración del  
catalizador de metal en esta madre licor final se torna  
relativamente alta. De este modo, la pérdida de estos -  
materiales, particularmente de los componentes catalíti-  
cos, provee una desventaja económica diferente mientras  
30 que la proporción relativamente alta de productos valio-



5            sos y útiles es perdida.

          En este invento, se provee un procedimiento --  
nuevo por el cuál la mezcla de oxidación puede ser tra-  
tada con un alcohol miscible en agua para especificar --  
5        los ácidos presentes y los productos esterificados re-  
sultantes pueden entonces ser extraídos efectiva y si-  
multáneamente con un solvente no miscible en agua. Los  
ésteres extraídos pueden entonces ser obtenidos como --  
una mezcla sacando el solvente y destilándolo para se--  
10        parar los ésteres unos de otros. Después de la separa--  
ción, los ésteres pueden ser fácilmente rehidrolisados  
a los ácidos individuales.

          Además de esta dificultad específica para --  
recuperar la mezcla de ácidos bibásicos se conocen sin  
15        embargo, en la profesión, varias otras mezclas acuosas  
de ácidos las cuáles debido a sus propiedades físicas --  
similares son difíciles para recuperar y aislar por los  
métodos conocidos en la profesión. Este es un problema  
particularmente difícil cuando los ácidos son conteni--  
20        dos en soluciones acuosas diluídas. Tales mezclas áci--  
das incluyen de este modo las mezclas ácidas obtenidas  
en la corriente de co-productos en la oxidación de aire  
del ciclohexano para formar ciclohexanol y ciclohexanona;  
la anteriormente mencionada oxidación de ácido nítrico --  
25        del ciclohexanol y ciclohexanona; la oxidación de gra-  
sas y ácidos grasos la cuál resulta en una mezcla com--  
pleja de ácidos sin que ninguno de los ácidos sea domi-  
nante (como descrito por ejemplo en: U.S. Patent Numbar  
2.662.908); la oxidación de hidrocarburos parafínicos --  
30        tales como la cera refinada, la cera semirefinada, el --



petrolato, el aceite de lubricación, cera débil, cera en  
escamas, aceite base, etc., en un proceso de dos etapas.  
usando primeramente aire, luego ácido nítrico, proceso -  
del cuál produce mezclas de ácidos bibásicos, y los si-  
milares.

5

Aquí anteriormente se ha aceptado generalmente,  
que las mezclas complejas de este tipo no podían ser se-  
paradas en una forma suficientemente económica como pa-  
ra justificar el gasto complicado. De esta forma, tales  
mezclas de ácidos han sido usadas previamente en sus for-  
mas mezcladas o tratadas como desperdicio.

10

En suma, las soluciones acuosas son encontra--  
das donde un ácido predominará pero sus características  
físicas y químicas hacen su aislamiento y purificación -  
muy difícil (p.e., el ácido láctico, el ácido levulíni--  
co, etc.). Más aún, es frecuentemente más deseable el -  
separar ácidos de impurezas solubles en agua.

15

Se ha descubierto ahora, como más adelante se  
va a describir específicamente, que una técnica única y  
nueva de esterificación/extracción puede ser usada en la  
separación y aislamiento de muchas clases de ácidos y -  
mezclas de éstos y este descubrimiento forma la base de  
este invento.

20

De esta forma, es el objeto de este presente -  
invento, el proveer un proceso de recuperación y/o supre-  
sión de ácidos orgánicos contenidos en soluciones acuosas  
en formas no contaminadas que se puedan volver a usar --  
por la presencia de otros materiales, y donde los ácidos  
orgánicos puedan ser recuperados y fácilmente separados -  
como sus ésteres.

25

30

25-10-69



En satisfacción de los objetos y ventajas pre-  
cedentes, el proceso del presente invento provee un pro-  
cedimiento para la separación y/o recuperación de ácidos  
carboxílicos orgánicos contenidos en una solución acuosa,  
5 el cuál comprende la adición de un alcohol sustancialmen-  
te miscible en agua a la solución acuosa para efectuar -  
la esterificación de uno de los ácidos carboxílicos or--  
gánicos presentes, conectando la mezcla alcohólica resul-  
tante con un solvente no miscible en agua, preferiblemen-  
10 te, simultáneamente con la esterificación, y separando -  
las capas resultantes en una fase acuosa y una fase or--  
gánica. La fase orgánica puede entonces, ser procesada  
como por destilación para separar los ésteres los cuáles  
pueden entonces, ser rehidrolizados de nuevo a los áci--  
15 dos, si así se desea.

Ahora se hace referencia al dibujo adjunto, el  
cuál ilustra, en forma de diagrama, un procedimiento por  
el cuál una incorporación específica del proceso del --  
presente invento puede ser conducida.

20 Como señalado anteriormente, el proceso de es-  
te invento provee un procedimiento para la separación y  
recuperación de ácidos orgánicos contenidos en mezcla --  
con ellos mismos en solución, preferiblemente en una so-  
lución acuosa. De acuerdo con este invento, se ha descu--  
25 bierto de que un concepto de esterificación/extracción, -  
es generalmente aplicable a una amplia variedad de mez--  
clas de ácidos contenidas en soluciones acuosas y de es-  
te modo el proceso tiene una amplia aplicación en esta -  
profesión.

30 Brevemente, el proceso de este invento se vin-

372341



cula a la adición de un alcohol sustancialmente miscible  
en agua a uno o a una mezcla de ácidos carboxílicos or-  
gánicos contenidos en la solución acuosa. La solución -  
es conectada con un solvente sustancialmente no inmisci-  
5 ble en agua, adecuado preferiblemente en forma simultá-  
nea con el paso de esterificación, de modo que la reac-  
ción de combinación y la extracción toman lugar y, sor-  
prendentemente, una supresión casi completa del ácido(s)  
esterificado de la fase acuosa a la fase no acuosa, es  
10 efectuada fácilmente, los ácidos están en la forma de  
sus derivados de éster en la fase no acuosa, u orgáni-  
ca. Esta fase no acuosa puede entonces ser destilada o  
de otra forma procesada para recuperar el solvente y el  
éster resultante o la mezcla de éste, procesado ulterior-  
15 mente por una o más técnicas variadas adecuadas tales -  
como la destilación fraccional, la transesterificación,  
la cristalización o hidrólisis para producir productos -  
útiles. La fase acuosa puede ser procesada como se desee  
pero es preferible destilarla para recuperar el exceso -  
20 de alcohol y el agua. Como una explicación de la manera  
en la cual el proceso del invento opera, se debe enten-  
der que, en general, la esterificación de ácidos orgáni-  
cos con alcoholes, es un proceso con equilibrio limitado  
el cual puede ser ilustrado por la siguiente ecuación:



De éste modo, debido al equilibrio, a fin de  
30 obtener altas conversiones de ácidos a ésteres, lo cual



es un importante objetivo en los procesos industriales, se deben usar algunos medios para desplazar el equilibrio. Varios métodos son bien conocidos y son enumerados por ejemplo, en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Vol. 8, pp 313-356; "Esterification", by E.E. Leyes; or in Fatty Acids, 2nd Edition, Part 2 Section IX, pp 757-984; "Esters and Esterification" by K. S. Markley.

Brevemente, éstos métodos de aumentar la eficiencia de la reacción generalmente involucran tales - pasos como el de usar un gran exceso de alcohol para incrementar la conversión de ácido a éster; la destilación de, ya sea el éster o el agua fuera de la mezcla de -- reacción; y la supresión de agua de la reacción por el uso de disecantes o por medios químicos. El método escogido para obtener el incremento de conversión, depende de las propiedades físicas y químicas del ácido particular, alcohol y éster involucrados, y, por supuesto de - la economía de éstas posibilidades varias.

La preparación de ésteres en la presencia de grandes cantidades de agua generalmente no se intenta. - Haciendo referencia a la ecuación anterior se demuestra que el gran exceso de agua tiende a cambiar el equilibrio al lado alcohol más ácido. La U.S. Patent 2.824.122 por ejemplo, descubre un proceso para la preparación de ésteres de ácidos en soluciones acuosas por medio del - uso de un alcohol no miscible en agua y por destilación de grandes cantidades de agua del medio de reacción.

Sin embargo usando el proceso descubierto aquí, se ha encontrado sorprendentemente que muchos ácidos en



soluciones acuosas diluidas, conteniendo un catalizador  
acídico pueden ser convertidas eficientemente en ésteres,  
usando un alcohol sustancialmente miscible en agua  
y un solvente extractivo sustancialmente no miscible -  
5 en agua, y que durante el proceso de esterificación, -  
no se necesita un proceso de destilación o supresión de  
agua. El proceso opera extrayendo el éster de la fase  
acuosa a la fase de solvente no miscible, por lo tanto  
cambiando el equilibrio hacia la formación de más éster.  
10 ter. En la incorporación preferida de este descubrimien-  
to, éstos procesos: esterificación y extracción, ocurren  
simultáneamente y continuamente, por lo tanto resultan-  
do en una eficiente transformación del ácido en solución  
acuosa a éster en solución no acuosa.

15 Generalmente, el proceso puede ser usado para  
ventajas particulares en situaciones donde, durante el  
proceso simultáneo de esterificación/extracción, el áci-  
do y el alcohol permanecen casi completamente en la fa-  
se acuosa mientras que las particiones de éster entran  
20 a la fase no acuosa. Por ejemplo, éste tipo de relación  
se ha encontrado que ocurre en series de ácido bibásico  
usando benceno como el solvente extractivo y metanol co-  
mo el alcohol miscible.

25 Por otro lado, usando éste sistema de benceno  
y metanol, se ha encontrado que el proceso no es parti-  
cularmente efectivo en mezclas acuosas conteniendo los  
ácidos grasos saturados porque éstos son extraídos al -  
benceno en la forma de ácido. Por lo tanto, el extracto  
en esta situación contendría una mezcla de ésteres y --  
30 ácidos libres. Sin embargo, el proceso trabaja bien so-

3 00



bre ácidos grasos saturados bajos, usando un solvente -  
de polaridad baja, tal como hexano, el cual no extrae -  
los ácidos grasos y alcoholes, pero si extrae los ésteres  
de metil. Al igual que éste sistema, benceno-metanol,  
5 se ha encontrado que no trabaja bien con ciertos -  
ácidos poli-funcionales como ácido málico porque en es-  
tos casos el éster no se parte efectivamente al benceno  
y, ambos, el ácido y el éster permanecen en la fase --  
acuosa (sin embargo escogiendo otro alcohol tal como é  
10 alcohol etílico, u otro extractor tal como el cloroformo,  
permitirá la extracción del biéster del ácido málico).  
Aunque hay otros ácidos que tienen una solubilidad  
en agua tan baja que las soluciones acuosas que los con-  
tienen no se encuentran. Sin embargo para los ácidos -  
15 con solubilidad en agua apreciable que se convierten en  
ésteres removibles, el proceso descubierto aquí tiene -  
muchas ventajas. Por ejemplo, los ácidos solubles en  
agua pueden ser separados de las impurezas solubles en  
agua por este proceso. Las mezclas de ácidos solubles en  
20 agua de baja volatibilidad, pueden ser convertidas en  
mezclas de ésteres de volatibilidad más alta, las cua--  
les pueden ser separables por destilación fraccional. -  
Las corrientes de proceso acuoso conteniendo componentes  
valisoso, tales como los catalizadores, contaminados --  
25 por ácidos orgánicos, pueden ser purgadas de sus ácidos  
por medio de este proceso. Este proceso de esterifica--  
ción es particularmente adaptable a procesamiento contí-  
nuo y, debido a las bajas temperaturas involucradas, pue-  
de ser usado con compuestos sensibles al calor. Este --  
30 proceso también se puede usar en el control de la conta-



minación al tratar corrientes de desagüe. Más aún, los ácidos valiosos difíciles para recuperar por otros métodos, pueden ser recuperados usando esta técnica. Además, los ésteres difíciles de preparar por métodos convencionales pueden ser hechos por medio de esta técnica.

El proceso, debido a su amplia aplicación; - puede ser usado con ventaja en situaciones varias. De este modo el proceso puede ser usado para separar ácidos carboxílicos orgánicos unos de otros donde uno es dejado en la fase acuosa ya sea en la forma de ácido o éster y el otro es transferido como el éster a la fase de solvente orgánico. Ulteriormente el proceso es aplicable a la supresión de mezclas de ácidos de una fase acuosa, como una mezcla de éster; los ésteres, siendo más volátiles que los ácidos, pueden entonces ser fraccionados en compuestos puros por una destilación ordinaria. Sin embargo y obviamente, el proceso es de importancia en varias otras áreas tales como para la partición o para separar el poli de el mono- o ácidos bibásicos.

El proceso es útil en estas áreas y en áreas relacionadas debido a las opciones que hay para el operador a través de una selección propia de alcohol esterificador y solvente de extracción. De este modo con cualquier solución acuosa dada conteniendo uno o más ácidos, después de seleccionar el ácido o ácidos que han de suprimirse, uno debe determinar la solubilidad acuosa del ácido o ácidos, la solubilidad de los ésteres deseados o relacionados a éstos en agua y las características de partición de los ésteres entre la fase acuosa y el solvente de extracción. Datos de este tipo están



5 generalmente a disposición en trabajos de referencia. -  
Por lo tanto debido a este procedimiento, se pueden ob-  
tener óptimos resultados particularmente en referencia  
a la cantidad de ácido que puede ser recuperado en la -  
forma de su éster, por medio de una selección juiciosa -  
de el alcohol esterificador y del solvente de extracción.

10 Como sugerido anteriormente, uno de los aspect-  
tos más interesantes e importantes de este invento es -  
que la extracción simultánea de la solución acuosa como  
los ésteres son formados con el solvente no miscible en  
agua, sirve para sacar los ésteres casi en formación. -  
Esto entonces altera el equilibrio de la reacción diri-  
giéndola hacia la formación de más ésteres de modo que -  
se pueda obtener una esterificación y extracción sustan-  
15 cialmente completa por medio de una solución al problema  
del equilibrio.

20 Como indicado anteriormente, el proceso es -  
aplicable a muchos tipos diferentes de soluciones acuo-  
sas de ácidos orgánicos y particularmente aquellas mez-  
clas conteniendo soluciones acuosas diluídas. De este -  
modo el proceso es aplicable a las soluciones acuosas de  
ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos, tricarboxílicos,  
tan bien como a varios ácidos policarboxílicos. Sin em-  
bargo, en general, se puede decir que el proceso es apli-  
25 cable a cualquier ácido o mezcla de ácidos que tenga una  
solubilidad en agua apreciable y que se convierta en és-  
teres removibles.

30 En general el proceso es considerado aplicable  
a ácidos monocarboxílicos de la fórmula  $R-COOH$  donde R -  
es un grupo alquil, incluyendo aquellos que puedan conte-



ner no saturación o ser sustituidos ulteriormente, ta-  
 les como el ácido acético, el ácido propiónico, el áci-  
 do butírico, el ácido pentanoico, el ácido caproico u  
 otros ácidos grasos, como ácido láctico, el ácido levu-  
 5 línico, el ácido pirúvico, el ácido glicólico, y otros  
 ácidos sustituidos, etc. y mezclas de estos; ácidos -  
 dicarboxílicos de la fórmula:



donde R es un ligamento único o un grupo alquileo di-  
 valente que sirve de puente el cual puede contener no  
 saturación y puede ser ulteriormente sustituido, tal co-  
 15 mo por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido malónico, el  
 ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, -  
 el ácido pimélico, el ácido azelaico, el ácido itacóni-  
 co, el ácido fumárico, el ácido sebásico, el ácido máli-  
 co, el ácido maléico, el ácido tartárico, el ácido tar-  
 20 trónico, etc., y las mezclas de éstos. Además los ácidos  
 policarboxílicos pueden también ser utilizados tales co-  
 mo el ácido triocarbalílico, el ácido cítrico, el ácido -  
 aconítico, y los similares también como las mezclas de  
 estos. Las mezclas de los ácidos mono-di- y poli-carbo-  
 25 xílicos pueden también ser tratados de acuerdo con el -  
 proceso de este invento.

Como indicado anteriormente, se ganan ventajas  
 especiales del proceso de este invento en la separación  
 de mezclas de ácidos los cuales son obtenidos en procesos  
 30 industriales tales como en la producción de ácido adípico

372341



por oxidación de ácido nítrico de ciclohexanol y ciclohexanona en la cual una mezcla de ácidos bibásicos es formada; la oxidación de aire de ciclohexano en la cual una mezcla de un co-producto de ácidos bibásicos es formada; la oxidación de grasas y ácidos grasos con ácido nítrico para formar mezclas de ácidos bibásicos; la oxidación de parafinas de varios tipos; la hidratación del ácido maleico para producir mezclas de ácidos bibásicos; los procesos de fermentación que producen ácidos como el ácido láctico, ácido oxálico, o ácidos cítricos; los procesos de degradación de carbohidratos los cuáles producen ácido levulínico, también como cualquier otro método por el cual las mezclas de ácidos carboxílicos orgánicos puedan ser preparados. Por lo tanto, el proceso es considerado de ser aplicado a cualquier mezcla de ácidos de estos tipos.

Como indicado, el proceso es claramente aplicable a muchas situaciones involucrando la separación y/o el aislamiento de varias clases de ácidos carboxílicos orgánicos. Sin embargo, también puede ser empleado para la purificación de ácidos valiosos los cuáles aquí anteriormente han sido difíciles de obtener en forma pura. Ejemplos de esta clase son: el ácido láctico y el ácido levulínico, los cuáles son comercialmente valiosos, también como los ácidos relacionados de este tipo.

El ácido láctico (2-ácido hidroxipropiónico) es un químico comercial consumido a un nivel anual de siete a diez millones de libras. Hasta diciembre de 1963, el ácido era hecho enteramente por la fermentación de carbohidratos obtenidos de melasa, hidrolizados de almi-



dón, y suero de leche. Corrientemente, el ácido láctico es también hecho de una corriente coproducto de la manufactura de acrilonitrile (Monsanto). Ambos procesos son descritos, por ejemplo en la Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition "Lactic Acid", V.12, pp 170-188.

El ácido láctico, usado como acidulante de alimentos, también se usa como ingrediente en emulsificadores para productos de panadería, en broncería de cueros, en terminaciones textiles, como ingrediente en plasticizadoras, en productos farmacéuticos, plásticos, solventes, y como intermediario químico. El costo relativamente alto del ácido, sin embargo, limita la extensión de su uso. Los precios varían de \$0,28/lb. láctico en grado técnico como una solución acuosa de 50% a -- \$0,30/lb. de ácido láctico en grado de alimentos como una solución acuosa de 88% (centavos/lb de ácido láctico de 100%).

El alto costo del ácido láctico está en contraste con el de la abundancia de materias primas de las cuáles se puede hacer. Este contraste es debido a las dificultades que se encuentran para la purificación y aislamiento del ácido de soluciones acuosas diluídas. El ácido láctico es extremadamente difícil para destilar o para cristalizar, además, su extracción de soluciones acuosas es ineficiente. Las dificultades en la purificación del ácido láctico han sido revisadas, por ejemplo, en la publicación de "Purification of Lactic Acid", E.M. Filachione y C.H. Fisher, Ind. Eng. Chem. 38, páginas 228-232 /1946).



31

5 En la presente exposición se describe un método mejorado para la recuperación y purificación del ácido láctico. Brevemente, este proceso se vincula a la esterificación y extracción simultáneas del éster del ácido láctico como una incorporación del proceso general descrito aquí.

10 Se encuentran soluciones de esta naturaleza en la manufactura del ácido láctico, ambos por fermentación y por conversión química. Además, el ácido láctico está presente en las corrientes de desagüe tales como por ejemplo las que se encuentran en la manufactura de papel, por ejemplo: U.S. Patentes 2.750.412 y -- 2.750.413.

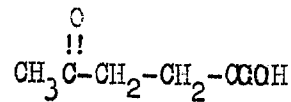
15 En este invento, se provee un proceso para la conversión de ácido láctico en un éster de alcohol de bajo peso molecular. Estos éteres tienen propiedades químicas y físicas que conducen a una fácil recuperación, purificación, manejo, almacenaje, y procesamiento posterior. En más detalle, el proceso de este descubrimiento sigue los siguientes rasgos.

20 Una solución acuosa ácida conteniendo ácido láctico, obtenida de cualquiera de las posibles fuentes señaladas anteriormente, se mezcla con un alcohol miscible en agua. La solución resultante es extraída luego bajo calentamiento moderado con un solvente orgánico no miscible. Como resultado de estas operaciones, el ácido láctico en la fase acuosa, es transformado en un éster de ácido láctico en la base orgánica. La base orgánica es destilada para recuperar el solvente no miscible. El residuo de este proceso es destilado para pro-



ducir el éster del ácido láctico en forma pura.

5 Como indicado aquí anteriormente, se puede -  
obtener ácido levulínico y se puede purificar usando  
el proceso de este invento. El ácido levulínico es un  
producto mayor de la degradación ácida catalizada de -  
los azúcares hexona de los materiales de planta que -  
contienen celulosa es por supuesto, inmensa y rellena-  
ble. El ácido levulínico es un reactivo químico orgá-  
nico conteniendo grupos keto y carboxil, como demos-  
10 trado por la siguiente estructura:



15 Acido levulínico

El proceso del invento provee un método muy  
mejorado para la recuperación y purificación del ácido  
levulínico. Brevemente, este proceso comprende la es-  
terificación y extracción simultánea del éster del áci-  
20 do levulínico de acuerdo con el método del invento que  
obtiene la supresión eficiente de ácido levulínico de -  
mezclas acuosas de reacción, diluídas, en las cuáles -  
se forma. Así, en este invento, se proveen medios que -  
resultan en la conversión de ácido levulínico en un --  
25 éster de alcohol de bajo peso molecular, los ésteres -  
del cual tienen propiedades físicas y químicas que con-  
ducen a una fácil recuperación, purificación, manejo y  
almacenamiento.

30 En este procedimiento un carbohidrato mate-  
rial que puede producir hexonas bajo hidrólisis, es ca-



5 lentado con una cantidad pequeña de ácido mineral diluído, preferiblemente bajo presión a una temperatura elevada. Este proceso básico es descrito, por ejemplo, en "Studies on Levulinic Acid". 1st preparation from carbohydrates by digestion. With hydrochloric acid under - pressure" by R.W. Thomas and H.A. Achutte Jacs 53.2324-8 (1931). Se conocen muchas modificaciones y mejoras de este proceso básico.

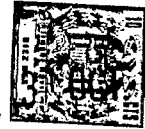
10 El producto de la reacción anterior consistirá de una solución acuosa ácida de ácido levulínico - mezclado con otros componentes tales como ácido fórmico, furfural, e incluyendo material sólido "Humus". Este producto es filtrado para sacarle los sólidos. Luego, el proceso expuesto aquí es utilizado y luego se -  
 15 agrega un alcohol, preferiblemente metanol, al filtrado. La mezcla resultante es extraída bajo calentamiento moderado con un solvente orgánico no miscible, preferiblemente benceno. Como resultado de estas operaciones, el ácido levulínico en la fase acuosa es transformado -  
 20 en un éster de ácido levulínico en la fase orgánica. El extracto de la extracción anterior es luego, preferiblemente destilado bajo presión atmosférica para recuperar el solvente no miscible. El residuo de esta operación - es destilado, preferiblemente al vacío, para producir -  
 25 el éster del ácido levulínico.

30 El principio sobre el cuál se basan las anteriores separaciones, aislamientos y purificaciones del ácido orgánico implica el concepto de que la operación esterificación/extracción, es conducida preferiblemente simultáneamente, provee una solución de reacción en la



cuál el ácido (s) y/o éster (s), son relativamente fa-  
vorable a la partición en la fase acuosa y la fase -  
solvente (orgánica), respectivamente. Así, el alcohol -  
y el solvente extractor deben ser seleccionados, como  
5 discutido anteriormente, de modo que la cantidad domi-  
nante de ácido permanezca en la fase ácida y el éster -  
será partido dentro de la fase orgánica.

Como descrito anteriormente, la mezcla de --  
ácidos es tratada con un alcohol miscible en agua en -  
10 más o menos igual volumen, y de preferencia en exceso,  
o por lo menos en suficiente cantidad como para este-  
rificar todos los ácidos contenidos en ésta. Por "alco-  
hol miscible en agua" se entiende un alcohol que es -  
sustancialmente soluble en agua o miscible con agua. -  
15 Los alcoholes empleados son de preferencia los alcoho-  
les de bajo alkil, incluyendo metanol, etanol, n-alco-  
hol propil, alcohol isopropil, alcohol n-butil, alcohol  
sec.-butil y los similares, en general alcoholes que -  
contengan de 1 a 5 átomos de carbón preferiblemente al-  
20 coholes primarios, son empleados con ventaja en el pre-  
sente proceso. En algunas ocasiones, los glicoles, ta-  
les como glicol bie-tileno, o glicol etileno o deriva-  
dos de éter de estos pueden usarse con ventajas. El me-  
tanol representa al alcohol especial preferido para el  
25 uso en este proceso debido a su bajo costo, alta reac-  
tividad, y mayor facilidad de fracción de sus ésteres.  
Bajo otras condiciones se necesita alcohol polar tal -  
como el etanol y particularmente con mezclas ácidas más  
exóticas se pueden emplear otros alcoholes. El alcohol  
30 se puede agregar a temperatura de ambiente o cualquier



otra temperatura oscilando entre los 25°C más o menos -  
hasta el punto de ebullición del alcohol empleado en  
el proceso. En general, mientras que el alcohol reac-  
ciona con los ácidos contenidos en la solución para -  
5 formar los ésteres alkil de éstos, mientras más alta -  
sea la temperatura empleada, más rápida será la reac-  
ción, de modo que es generalmente preferido conducir -  
esta reacción a una temperatura ligeramente alta de -  
forma de obtener esterificación máxima en el mínimo de  
10 tiempo posible. Un nivel de temperatura preferido es -  
de más o menos 55°C., el punto de ebullición del alcohol  
empleado, como a temperatura de ambiente por ejemplo -  
frecuentemente se requieren varias horas para alcanzar  
el máximo de estos valores mientras que bajo condicio-  
15 nes de calor, este tiempo se reduce a unos pocos minu-  
tos.

Conduciendo el proceso, es altamente preferi-  
ble que una pequeña cantidad de un catalizador tal como  
un catalizador ácido o un metálico, esté presente du-  
20 rante la reacción de esterificación para capacitar a la  
reacción para que alcance el equilibrio lo antes posi-  
ble. Generalmente, más o menos, de 2% a 15% de peso de  
la cantidad total de la solución es suficiente. En mu-  
chos casos, la mezcla de ácidos ha ser tratada conten-  
25 drá suficiente catalizador ácido como ácido gastado pa-  
ra que provea la cantidad de ácido requerido. La mezcla  
resultante de la oxidación de ácido nítrico de ciclohe-  
xanol y cicloheanona, discutida anteriormente, conte-  
niendo ácido nítrico agotado, es suficiente en este as-  
30 pecto. Los catalizadores ácidos que podrían emplearse -



5 en este aspecto incluyen ácidos inorgánicos tales -  
como el ácido nítrico también como las mezclas de és-  
tos. Acidos Orgánicos tales como el ácido para-tolueno  
sulfónico también pueden usarse. Más aún, resinas de  
intercambio de iones en la forma ácida también pueden  
emplearse. Así cualquier tipo de catalizador ácido co-  
nocado en la profesión para catalizar reacciones de -  
esterificación puede ser empleado. En casos especia--  
les, tal como con las soluciones de amino ácidos, ca-  
talizadores no-ácidos tales como reales de cobre u --  
10 otros materiales pueden ser usados.

Después de agregar el alcohol a la solución  
y formación de éteres, al punto de equilibrio, se agre-  
ga un volumen sustancialmente igual de un solvente no  
15 miscible en agua a la mezcla y se deja reposar a más o  
menos temperatura de ambiente por un tiempo suficiente  
para obtener la separación de capas. Los solventes no  
miscibles que son particularmente adecuados para este -  
aspecto del proceso, incluyen los hidrocarburos aromáti-  
cos, tales como benceno, tolueno, xileno, etil benceno,  
20 hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos tales  
como el cloroformo, clorobenceno, bi-clorobenceno, etc.  
Los hidrocarburos alifáticos tales como el n-hexano y -  
el n-heptano son más adecuados. También, en ciertos ca-  
sos, los materiales no m scibles en agua tales como los  
25 hidrocarbones cicloalifáticos (p.e. ciclohexano) y áci-  
do pelargónico y los similares también se puede usar. -  
En general, cualquier material que es sustancialmente -  
no miscible en agua y que extraerá cantidades apreciables  
30 del ácido o alcohol, puede ser empleado en el aspecto -



de este proceso. De estos extractores varios, el ben-  
ceno es un solvente no miscible especialmente adecuado  
ya que siempre hay disponible, es inerte químicamente,  
fácilmente recuperable y provee resultados buenos y  
5 consistentes. En algunos casos sin embargo, un solven-  
te más polar es necesitado y se ha encontrado que el -  
cloroforme es especialmente adecuado. Mezclas de sol--  
ventes pueden usarse.

Después de agregar el solvente no miscible en  
10 agua, las dos capas son dejadas para que se separen y  
la fase acuosa y la orgánica son separadas para procesa-  
miento ulterior.

La fase acuosa y la fase orgánica pueden ser  
procesadas en cualquier manera deseada para recuperar -  
15 los productos valiosos contenidos en ellas. La fase --  
acuosa contiene el exceso de alcohol, agua, a cualquier  
ácido inorgánico o componentes catalíticos presentes, -  
también como una pequeña cantidad de los ácidos orgáni-  
cos que no fueron esterificados. Esta capa acuosa es -  
20 procesada más adecuadamente sometiéndola a destilación  
para sacar el alcohol y fracciones de agua. Cualquier --  
ácido inorgánico o componentes catalíticos estarán en--  
tonces en forma concentrada en el residuo y puede ser -  
usada si se desea o puede ser descartada. Sin embargo,  
25 cualquier otra técnica adecuada de procesamiento puede  
ser empleada.

Se encontrará que la fase orgánica contiene -  
el solvente no miscible y los ésteres, y puede ser pro-  
cesada como se desee. Una técnica de procesamiento muy  
30 adecuada es la que indica someter la

37 234 1--



destilación por fraccionamiento de modo de separar el -  
solvente no miscible en agua como una fracción y él o -  
más ésteres contenidos en este como una segunda o fraccio  
nes separadas. Esta mezcla de éster es en algunos casos  
5 valiosa por sí sola para preparar ésteres de alto peso -  
molecular útiles como plasticizadores. Sin embargo, los  
ésteres cuajados pueden ser fraccionados ulteriormente -  
para producir en forma dura los ésteres de los ácidos -  
individuales presentes. Estos componentes individuales -  
10 de ésteres pueden ser entonces hidrolizados ya sea sepa-  
radamente en una mezcla para producir ácidos puros, o -  
puede ser procesado de otras formas para producir produc  
tos útiles.

El proceso ha sido descrito anteriormente con  
15 respecto a la conducción del proceso de este invento -  
por el método "Baton". Sin embargo el proceso puede tam-  
bién ser conducido de manera continuada usando el proce-  
dimiento de combinación de reacción extracción. Así, --  
usando una serie de esterificadores y tanques de extrac-  
20 ción con el alcohol esterificador y solvente extractor -  
continuamente reciclados al ser recuperados.

De este modo, con un procedimiento continuo -  
tal, la mezcla de ácidos y el alcohol son unidos en un -  
cuarto de esterificación con cualquier ácido necesario -  
25 para obtener por lo menos una esterificación parcial al  
punto de equilibrio.

Después se pasa esta mezcla a la cámara de ex-  
tracción donde se mezcla con el solvente extractor no -  
miscible en agua, siendo conducida la mezcla preferible-  
30 mente bajo condiciones contracorrientes para un buen con-



tacto. En esta cámara, el solvente extractor extrae -  
continuamente los éteres de la fase acuosa a la fase ..  
orgánica. Posteriormente, mientras procede este proceso  
extractivo, se altera el equilibrio de la mezcla de mo-  
5 do que la extracción causa la formación de más ésteres  
al punto de que todos los ácidos presentes son conver-  
tidos en sus ésteres y extraídos a la fase orgánica. -  
Por lo tanto, esta técnica de esterificación/extracción  
es efectiva para la supresión de ácidos en la forma de  
10 sus ésteres, siendo transferidos los ésteres a la fase  
orgánica.

La mezcla resultante se pasa la cámara regula-  
dora donde se separan las capas conteniendo cualquier -  
exceso de alcohol e impurezas solubles en agua y una -  
15 fase orgánica conteniendo los ésteres en el solvente -  
extractor.

La fase acuosa es destilada para sacarle el -  
exceso de alcohol y este último es reciclado a la cáma-  
ra de esterificación para una reacción ulterior con ali-  
20 mento ácido adicional y alcohol reforzado. Cualquier ca-  
talizador ácido presente puede también ser recuperado y  
reciclado a la cámara de esterificación.

La fase orgánica es destilada luego para sacar  
el solvente extractor y este último es reciclado a la -  
25 cámara de extracción. El residuo resultante de ésteres -  
sustancialmente puros puede ser tratado como descrito -  
anteriormente.

Así, la mezcla puede ser usada como tal o pue-  
de destilarse fraccionadamente para separar los ésteres  
30 individuales con una hidrolización consecuente de nuevo



al ácido si así se desea. Más aún se les puede someter a transesterificación para producir ésteres más útiles - tales como los de alto peso molecular.

5 Como indicado aquí anteriormente, el proceso puede ser empleado en situaciones varias. Uno de los - tales procesos es descrito ahora, y muestra sus muchas ventajas en un planta de ácido adípico comercial. El - proceso es altamente útil en esta área debido a los mu- chos materiales perdidos normalmente por la dificultad  
10 para recuperar los valiosos co-productos contenidos en éste.

Un área específica en la cuál el proceso es extremadamente útil es en el tratamiento de ácidos or- gánicos valiosos, ácido nítrico y componentes catalíti-  
15 cos contenidos en la madre licor resultante de la oxida- ción de ácido nítrico de cyclohexanol y/p ciclohexanona en presencia de catalizadores de oxidación de compuesto metálico. El dibujo adjunto y la siguiente descripción ilustran este proceso específico. De este modo, este -  
20 proceso provee medios por los cuáles el catalizador de oxidación de compuesto metálico, también como el ácido - nítrico contenidos en este pueden ser recuperados en una forma adecuada para reciclarse en el proceso original - de oxidación.

25 En la oxidación de ciclohexanol y/o ciclohexa- nona en presencia de catalizadores de oxidación de com- puesto metálico con ácido nítrico, la solución ácida - resultante es generalmente procesada para la recupera- ción del bulto del ácido adípico deseado, contenido en -  
30 ésta. Sin embargo, la madre licor restante también con-



5 tiene una cantidad sustancial de otros ácidos orgánicos también como los componentes catalíticos y algo de ácido nítrico como para ser suficientemente valiosa para ser procesada para recuperar los materiales valiosos contenidos en ésta. Esta madre licor será encontrada generalmente conteniendo los siguientes compuestos en el porcentaje indicado, basado en el peso total de la madre licor.

	Componente	Cantidad
10	Acido Succínico	3-10%
	Acido Glutárico	8-35%
	Acido adípico	3-6%
	Acido Nítrico	6-20%
	Catalizador	1-3%
15	Agua	Balance

20 Así, la madre licor, cuando se opera en escala comercial, contiene una cantidad sustancial de materiales que son suficientemente valiosos para ser recuperados de modo de conducir el proceso original de oxidación en forma eficiente y económica.

25 Los compuestos catalíticos contenidos en esta mezcla son los catalizadores generalmente empleados en este proceso y usualmente comprenden: cobre, vanadio, etc., sus compuestos, y/o otros reactivos catalíticos conocidos a la profesión para su uso en el proceso de oxidación del ácido nítrico.

30 Erevemente, como descrito anteriormente, esta incorporación involucra la adición de un alcohol a la madre licor de ácido adípico final o corriente de purga obtenida del proceso de oxidación. Se conecta luego la



solución con un solvente no miscible en agua adecuado de modo que una combinación de reacción y extracción tome lugar, y, sorprendentemente, casi una completa su-  
presión de los ácidos bibásicos de la fase acuosa a la  
5 fase no-acuosa, se efectúa fácilmente. Los ácidos bibásicos están en la forma de sus derivados biester en la fase no-acuosa u orgánica. Esta fase no acuosa puede ser destilada o de otro modo procesada para recuperar el -  
solvente y la mezcla de ésteres restante procesada ulte-  
riormente por medio de una o más de las tantas técnicas  
10 adecuadas tales como: destilación fraccional, transesterificación, cristalización o hidrólisis, para producir -  
productos útiles. La fase acuosa puede ser procesada -  
como se desee pero preferiblemente se debería destilar para recuperar el exceso de alcohol y el agua para produ-  
15 cir los compuestos catalizadores contenidos en la solución restante de ácido nítrico, siendo éste último ideal para volverse a usar en la oxidación del ácido nítrico.

El alcohol puede agregarse a la madre licor a temperatura de ambiente o a cualquier temperatura rondando los 25°C hasta el punto de ebullición del alcohol  
20 empleado en el proceso. En general, al reaccionar el alcohol con los ácidos contenidos en la solución para formar los ésteres bialkil de éstos, mientras más alta sea la temperatura empleada, más rápida será la reacción, -  
25 de modo que es generalmente preferido conducir esta reacción a una temperatura ligeramente elevada para obtener esterificación máxima en el tiempo más corto posible. La temperatura preferida es de más o menos 55°C al punto -  
de ebullición del alcohol empleado, como por ejemplo a  
30 temperatura de ambiente, se necesitan frecuentemente va-

rias horas para alcanzar estos valores máximos mientras que bajo condiciones de calor, este tiempo es reducido a unos pocos minutos.

Después de agregar el alcohol a la solución y cuando se han formado los ésteres, se agrega a la mezcla un volumen sustancialmente igual de solvente no miscible en agua tal como uno o más de los mencionados anteriormente, y se deja reposar a temperatura de ambiente, más o menos, por un tiempo suficiente como para que se obtenga la separación de las capas. Los solventes no miscibles que son particularmente adecuados para este aspecto del proceso, incluyen a los hidrocarburos aromáticos, materiales polarizables y solventes polares, p.e. benceno, tolueno, xileno, etil benceno, cloroforme, clorobenceno, y biclorobenceno.

Después de la adición del solvente no miscible en agua, las dos capas son dejadas para que se separen y la fase acuosa y la fase orgánica son separadas para procesamiento ulterior.

La fase acuosa y la fase orgánica pueden ser procesadas en cualquier manera deseable para recuperar los productos valiosos contenidos en éstas. La fase acuosa contiene el exceso de alcohol, agua, los componentes del ácido nítrico y catalizadores, también como una muy pequeña cantidad de los ácidos orgánicos que no fueron esterificados. Esta fase acuosa es procesada más adecuadamente, sometiénola a destilación fraccional para sacar el alcohol y fracciones de agua y reciclando el residuo restante conteniendo ácido nítrico concentrado en compuestos catalíticos para el proceso de oxidación del

ácido nítrico. Sin embargo, se puede usar cualquier otra técnica adecuada de procesamiento.

5 La fase orgánica contiene, como se pudo descubrir, el solvente no miscible en agua y los ésteres, ambos como mono- y biésteres, y también puede procesarse como se desee. Una técnica de procesamiento muy adecuada es la que indica someter la fase orgánica a a destilación por fraccionamiento de modo de separar el solvente no miscible en agua como una fracción y los varios -  
10 ésteres contenidos en éste como una segunda fracción. - Esta mezcla de ester es por si sola valiosa para preparar ésteres de alto peso molecular útiles como plastificadores para cloruros polivinílicos. Sin embargo, los - esterres crudos pueden ser fraccionados ulteriormente -  
15 para producir en forma pura el biester del ácido adípico. Estos compuestos individuales de ésteres pueden entonces ser hidrólizados ya sea separadamente o en una mezcla para producirlos ácidos puros ó puede ser procesados en -- otras formas para producir productos útiles.

20 En el dibujo, este proceso específico es descrito en una manera continuada donde será visto que una serie de extractores y acomodadores son empleados en combinación con tanques de alimento acuoso de modo de proveer un sistema para la extracción continuada de la corriente de purga esterificada.  
25

En el dibujo, el primero y segundo extractores son agitados en frascos o en ollas de modo de obtener una buena mezcla y así una buena extracción de éster. El tercer extractor es una columna apretada operada para que -  
30 la fase acuosa sea mantenida como una fase continuada. El

3108



tiempo de extensión de la fase acuosa debe ser mantenida en este extractor para proveer una reacción completa. - Los tiempos de extensión de un cuarto a una hora, preferiblemente una media hora, son satisfactorios. Los tanques de alimento líquido son de tal tamaño que hay también suficiente tiempo de extensión, p.e., más o menos, una hora, en cada tanque de modo de obtener una mezcla buena y una reacción completa. Los extractores y los tanques de alimento son mantenidos generalmente a una temperatura elevada como descrito aquí anteriormente y preferiblemente a más de 55°C. Ahora, en referencia al dibujo específicamente, una corriente de purga (1) de una fuente de madre licor de ácido adípico es alimentada al primer tanque de alimento acuoso (3) junto con el alcohol por la línea 2. El alcohol y la corriente de purga son introducidos preferiblemente al primer tanque de alimento acuoso en más o menos el mismo volumen, es decir en volúmenes iguales. Luego, esta solución es alimentada continuamente a la serie de extractores y acomodadores, y frascos de alimentación, mientras que se alimenta un volumen apropiado de benceno u otro solvente no-miscible en agua por la línea 18 en el lado opuesto de las series de extractores, acomodadores y frascos de alimentación, de modo que el sistema entero trabaje en forma contracorrente. De este modo, en el primer tanque de alimento acuoso (3), el alcohol y los componentes de la corriente de purga reaccionan para esterificar los ácidos y luego se pasa la mezcla por la línea 4 al primer extractor (5) donde se le pone en contacto con el extractante que sale del segundo acomodador (13) por la línea 21. Esta mezcla

372341



pasa al primer acomodador (7) donde las capas son separadas y se saca el extracto crudo continuamente vía la línea 22.

5 Mientras tanto, la fase acuosa del primer acomodador (7) es pasada por la línea 8 al segundo tanque de alimento (9), luego por la línea 10 al segundo extractor (11) donde se mezcla con más extractante que viene del tercer extractor (17) por la línea 20. La mezcla es pasada luego por la línea 12 al segundo acomodador (13)  
10 para la separación de capas, siendo suprimido el extracto en la línea 21 y mandado al primer extractor (5), y pasando la fase acuosa por la línea 14 al tercer tanque de alimento (15) y luego por la línea 16 al tercer extractor (17). Se agrega un solvente no miscible en agua  
15 fresca, tal como el benceno al tercer extractor (17) por la línea 18, de modo de mantener extractante suficiente presente para suprimir todos los ésteres y esto es pasado por encima al segundo extractor (11) por la línea 20. La fase acuosa es suprimida en la línea 19 para un procesamiento  
20 ulterior como se desee.

Así, utilizando este método en una manera continuada, la corriente de purga puede ser procesado continuamente para recuperar continuamente un extracto crudo de la línea 22 conteniendo los ésteres formados y la fase acuosa de la línea 19 conteniendo el exceso de alcohol,  
25 agua, ácido nítrico y compuestos de catalizadores. Luego, estos flujos o corrientes pueden ser procesados mayormente como se desee y como ya se ha mencionado.

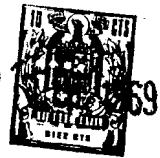
De este modo, esto da una cantidad de ventajas  
30 sobre los procesos de la profesión que se han usado en un



intento de recuperar estos valiosos componentes. Por -  
lo tanto, en el presente proceso, la supresión del áci-  
do nítrico y el agua de la mezcla no es necesaria, co-  
mo por ejemplo, por volatilización, ya que este es un -  
5 paso azaroso cuando se lleva a cabo hasta la sequedad.  
Más aún, la destilación de los ácidos bibásicos de al-  
ta ebullición, no es requeida; no hay necesidad para  
la adición de ácidos no-volátiles u otros materiales -  
inorgánicos que se acumularían en la corriente de reci-  
10 clo; los costosos pasos para la cristalización y filtra-  
ción están eliminados y las fases acuosa y orgánica son  
obtenidas en forma no contaminada.

Como está en oposición a las técnicas ante--  
riores de la profesión, el presente proceso es simple -  
15 y económico pero, aún así, afronta la recuperación si-  
multánea de ácidos bibásicos también como de los catali-  
zadores metálicos contenidos en la mezcla. Más aún, los  
materiales son recuperados en forma altamente útil, sien-  
do recuperados los ácidos bibásicos como derivados bi-  
20 ésteres útiles como mezcla o fácilmente procesables por  
medios ulteriores para producir compuestos individuales  
tales como los ésteres individuales, por hidrólisis para  
recuperar los ácidos; por transesterificación para pro-  
ducir ésteres más útiles, particularmente de alto peso  
25 molecular. Los catalizadores metálicos con recuperados -  
como una solución concentrada en ácido nítrico y así, -  
en una forma ideal para volverse a usar en la reacción  
de la oxidación de ciclohexanol/ciclohexanona ácido ní-  
trico.

30 El proceso general de este invento provee de -



este modo una cantidad de ventajas sobre los procesos -  
 de la profesión que han sido usados en un intento para  
 recuperar tales componentes valiosos de ácido orgánico.  
 Por lo tanto, en el presente proceso, la supresión de  
 5 cualquier ácido inorgánico y agua de la mezcla no es -  
 necesaria, como por ejemplo, por volatilización, como -  
 esto es caro y puede ser azaroso cuando se lleva hasta  
 la sequedad. Una destilación mayor de los ácidos de al-  
 ta ebullición no es requerida. Más aún, los costosos -  
 10 pasos para la cristalización y filtración son elimina-  
 dos y las fases acuosa y orgánica son obtenidas en for-  
 ma no contaminada.

Los siguientes ejemplos ilustran mayormente --  
 ciertas incorporaciones del proceso pero el invento no  
 15 debe considerarse como limitado por éstos.

En estos ejemplos, las partes son por peso,  
 a no ser que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

20 Este ejemplo ilustra la ineffectividad de los  
 pasos de extracción y esterificación cuando se llevan  
 a cabo separadamente.

Una madre licor de ácido adípico obtenida de  
 25 un proceso de oxidación de ácido nítrico conteniendo -  
 4% de ácido succínico, 32% ácido glutárico, 5% ácido -  
 adípico, 16% ácido nítrico, y 2% catalizadores fue agi-  
 tada con un volumen igual de benceno periódicamente du-  
 rante un período de 24 horas. Se sacó la capa de bence-  
 30 no y se analizó la capa acuosa. El análisis indicó que



la capa acuosa permaneció esencialmente igual en composición.

5 Una madre licor final de ácido adípico, con la composición dada anteriormente, se mezcló con un volumen igual de metanol. Esto produjo una solución homogénea que se dejó reposar por tres semanas. No hubo formación de una capa no miscible y así, los ácidos bi-

básicos no pudieron ser suprimidos.

10

#### EJEMPLO II

Este ejemplo muestra la efectividad de la combinación reacción y extracción del proceso en discusión.

15 Una madre licor final de ácido adípico, obtenida por la oxidación de ácido nítrico de ciclohexanol y ciclohexanona, después de la cristalización para sacar la mayoría del ácido adípico, con la composición dada en el Ejemplo I, se mezcló con un volumen igual de metanol. Esta solución fue alimentada continuamente a una serie de esterificadores, extractores, acomodadores y tanques alimentadores. Por cada volumen de esta solución, se alimentaba junto con ésta un volumen igual de benceno a la cámara de extracción y el sistema operado en forma contracorriente.

20

25

El primero y segundo extractor eran ollas agitadas con una parada de veinte minutos por olla. El tercer extractor era una columna apretada operada de un modo que la fase acuosa era la fase continua. El tiempo de parada de la fase acuosa fue de más o menos treinta minutos. Los tanques de alimento acuoso fueron hechos de un tamaño tal como para que tengan por lo menos una

30



hora de parada en cada tanque. Los extractores y los -  
tanques de alimentación fueron mantenidos a 58°C.

5 El extracto recuperado de esta operación, -  
después del análisis respectivo, contenía 2,24% de di-  
metil succinato, 18,59% dimetil glutarato y 2,46% di-  
metil adipato en solución de benceno. La destilación  
de este extracto produjo benceno para usarse nuevamen-  
te en la extracción, junto con una fracción de ester -  
dimetil mezclado.

10 La fase acuosa cruda de la extracción fue -  
destilada para sacar el metanol en exceso. Después de  
esta operación, el análisis indicó que la fase acuosa  
contenía 0,29% de ácido succínico, 0,60% ácido glutárico,  
y 0,01% ácido adípico. La concentración de esta -  
15 solución por supresión del agua al vacío produjo una so-  
lución conteniendo 32.7% ácido nítrico, 6% catalizado-  
res, y más o menos 4% de ácidos orgánicos. Esta última  
solución puede ser vuelta a usar en la oxidación de -  
ácido nítrico del ciclohexanol/ciclohexanona al ácido  
20 adípico.

### EJEMPLO III

25 Este ejemplo muestra la efectividad de diver-  
sos solventes no miscibles, en el proceso discutido --  
aquí.

30 Se preparó una solución conteniendo 8% de -  
ácido adípico, 20% de ácido nítrico, y 2% de cataliza-  
dores. Un volúmen de esta solución fue mezclado con un  
volumen de metanol y un volumen de un solvente no mis-



cible. La mezcla resultante fue dejada para reposar a temperatura de ambiente por 24 horas. La capa no miscible en agua fue separada y analizada por ésteres adipatos. Los resultados son mostrados sigüientemente.

TABLA I

5 Contenido ester del Extracto, Peso %

<u>Solvente no miscible</u>	<u>Adipato Dimetil</u>	<u>Adipato Monometil</u>
Benceno	6,0%	0,07%
Tolueno	7,0%	Rastro
Xileno	6,0%	Rastro
10 Etilbenceno	6,0%	0,05%
Cloroformo	7,0%	0%
o-Diclorobenceno	5,0%	0%
Acido Pelargónico	5,0%	0%
Hexano	1,5%	0%
15 Ciclohexano	1,5%	0%

Esta tabla indica que los solventes caracterizados por aromaticidad, polarizabilidad, y polaridad son particularmente efectivos en este proceso mientras que el hexano y ciclohexano no dan resultados tan efectivos.

20 El hexano y ciclohexano son efectivos con otras mezclas de ácidos, como mostrado en el Ejemplo XIV.

EJEMPLO IV

25 Este ejemplo muestra el efecto del tiempo y de la temperatura en este proceso.

A. Las soluciones fueron preparadas como en el Ejemplo III usando benceno como solvente no miscible. La capa no miscible fue separada después de varios períodos de tiempo a temperaturas de ambiente y analizarla -

30



por ésteres adípatos. Los resultados fueron los siguientes.

TABLA II

Contenido Ester del Extracto, Peso %

	<u>Tiempo en contacto</u>	<u>Adipatos Dimetil</u>	<u>Adipatos Monometil</u>
5	1 Minuto	0,05%	0,08%
	15 Minutos	0,75%	0,44%
	30 Minutos	0,78%	0,43%
	1 Hora	1,68%	0,45%
10	2 Horas	3,20%	0,48%
	3 Horas	4,40%	0,37%
	19 Horas	4,97%	0,12%

B. Se prepararon soluciones consistentes de un volumen de la madre licor final de ácido adípico, descrito en el Ejemplo I, y un volumen de metanol. Estas fueron dejadas para reposar por diferentes períodos de tiempo después de los cuales fueron agitadas con un volumen de benceno. La capa de benceno fue separada inmediatamente y analizada. Los resultados pueden verse en la tabla de abajo.

TABLA III

Contenido Ester del Extracto, Peso %

<u>Tiempo antes de Extracción</u>	<u>Dimetil</u>			<u>Monometil</u>		
	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Acipato</u>	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Adipato</u>
	1 Hora	0,6	7,5	1,4	0,07	1,33
20 Horas	1,3	10,2	2,1	0	0,47	0,04
2 Días	1,3	9,9	2,0	0	0,88	0,07
3 Días	1,2	9,8	1,9	0	0,59	0,11
6 Días	1,4	11,4	2,1	-	-	-



31

C. Las extracciones fueron llevadas a cabo - exactamente igual como las anteriores, excepto que las soluciones finales de madre licor-metanol de ácido adípico fueron calentadas bajo reflujo (65°C) por variados períodos de tiempo anteriores a la extracción con ben--  
5 ceno. Los resultados pueden verse abajo:

TABLA IV

<u>Tiempo</u>	<u>Contenido Ester del Extracto, Peso %</u>					
	<u>Dimetil</u>			<u>Monometil</u>		
	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Adipato</u>	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Adipato</u>
Calentada antes de Extracción						
30 min.	1,2	10,1	2,0	0	0,27	0,04
1 Hora	1,2	10,2	2,0	0	0,24	0,03
2 Horas	1,2	10,6	2,1	0	0,29	0,03
3 Horas	1,2	10,6	1,9	0,03	0,31	0,10

20 Un examen de los datos dados arriba demuestra que se alcanza un contenido éster del extracto, de máximo valor. A. temperatura de ambiente se necesitan va-- rias horas para producir esta separación máxima; bajo un calentamiento moderado este tiempo es reducido a va-- rios minutos.

EJEMPLO V

25

Este ejemplo ilustra una extracción de tres - faces en vez de la extracción concurrente del Ejemplo - II.

30

Una madre licor final de ácido adípico conte-



niendo 3% de ácido succínico, 12% ácido glutárico, 5% ácido adípico, 7% ácido nítrico, y 1.4% catalizadores, fué mezclada con un volumen igual de metanol. Esta solución fue continuamente alimentada a la serie de extractores, acomodadores y frascos de alimentación mostrados en el diagrama del dibujo. Por cada dos volúmenes de esta solución, se alimentaba un volumen de benceno a cada uno de los tres extractores. Los extractos que salieron de los tres acomodadores fueron recolectados separadamente (y no fueron alimentados a otro extractor como indica la figura). Aparte de esta alimentación de benceno y recolección de extractos, todas las variantes del proceso fueron como descritas en la discusión del dibujo y en el Ejemplo II.

Los extractos fueron analizados como sigue:

TABLA V

Porcentaje de Peso en Benceno

	<u>Dimetil</u>			<u>Monometil</u>		
	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Adipato</u>	<u>Succinato</u>	<u>Glutarato</u>	<u>Adipato</u>
1era etapa	1,34	6,48	4,21	0,10	0,59	0,43
2da etapa	0,93	3,50	1,71	0,08	0,25	0,15
3era etapa	0,85	2,61	1,03	0,08	0,12	0,06

Después de análisis, se encontró que el refinado crudo, después de sacarle el metanol, contenía -- 0,71% ácido succínico, 0,90% ácido glutárico, y 0,20% -- ácido adípico. La concentración produjo una solución -- conteniendo 25% de ácido nítrico, 5% catalizadores y 8% ácidos orgánicos.

3 OCT



EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra el uso de alcoholes, --  
aparte del metanol, en el proceso.

5 Se preparó una solución conteniendo 8% de áci-  
do adípico, 20% de ácido nítrico, y 2% de catalizadores.  
Un volumen de esta solución se mezcló con un volumen del  
alcohol. Después de reposar 30 horas, se le agregó un -  
volumen de benceno. Después de agitación periódica du-  
10 rante 6 horas, las capas fueron separadas. Los resulta--  
dos del análisis de la capa de benceno se pueden ver aba-  
jo.

TABLA VI

Contenido Ester del Extracto, Peso %

15	<u>Alcohol usado</u>	<u>Biester</u>	<u>Monoester</u>
	Metanol	7%	0,1%
	Etanol	4%	1,4%
	n-Alcohol Propil	3%	0,6%
	i-Alcohol Propil	0,5%	1,0%
20	sec-Alcohol Butil	0,5%	1,3%
	t-Alcohol Butil	0%	0%

EJEMPLO VII

25 Este ejemplo ilustra el uso de alcoholes, apar-  
te del metanol, en el proceso.

Se preparó una solución conteniendo 8% de ácido  
adípico, 20% ácido nítrico y 2% de catalizadores. Un vo-  
lumen de esta solución fué mezclado con un volumen del -  
30 alcohol. Después de reposar 30 horas, se le agregó un vo-

372341



lumen de benceno. Después de agitación periódica por 6 horas, se separaron las capas. Los resultados del análisis de la capa de benceno están tabulados abajo.

5

TABLA VII

Contenido Ester del Extracto, Peso %

Alcohol usado	Biéster	Monoéster
Metanol	7%	0,1%
Etanol	4%	1,4%
10 n-Alcohol Propil	3%	0,6%
i-Alcohol Propil	0,5%	1,0%
sec-Alcohol Butil	0,5%	1,3%
t-Alcohol Butil	0%	0%

15

EJEMPLO VIII

Se consiguió una muestra de los co-productos extraíbles del agua, concentrados y aislados del efluente del reactor de la oxidación de aire del ciclohexano de una planta comercial. Se dá un análisis de este material en la Tabla VIII.

20

TABLA VIII

Co-producto de la Oxidación del Ciclohexano

25	Agua	23,0%
	Acido Succínico	0,4%
	Acido Glutárico	1,8%
	Acido Adípico	11,4%
	Acido Hidroxihexanoico	5,9%
30	Otros	57,5%

25-10-69

372341



5 Este material fue alimentado a un pre-reactor con camiseta de vidrio y previamente agitado a un grado de 4,44 gramos/minuto. También se alimentó ácido nítrico (57% de fuerza) a este pre-reactor a un grado de 8.19 -  
600 ml. y fue mantenido a una temperatura de 57°C. El -  
exceso de este prereactor entraba al reactor que era -  
una vasija de tamaño similar mantenida a 98°C. El gas -  
exceso que salía de este conjunto contenía óxidos de ni-  
10 trógeno recuperable como ácido nítrico, los cuáles fue-  
ron desahogados en este experimento de laboratorio. El  
exceso del reactor era recolectado a un promedio de --  
9,32 gramos/minuto. Este material fue analizado como -  
muestra la Tabla IX:

15

TABLA IX

Producto del Reactor

Acido Nítrico	9,7%
Acido Adípico	9,1%
20 Acido Glutárico	7,6%
Acido Succínico	3,3%
Acido Oxálico	1,2%

25 Este producto del reactor fue mezclado con -  
un volumen igual de metanol para producir una solución  
homogénea. Esta solución fue colocada luego en una vasi-  
ja de alimentación con camiseta a 50°C. y de esta vasi-  
ja fue bombeada hasta la parte superior de una columna  
apretada con camiseta, de 25 mm. de diámetro por 900 mm.  
de largo rellena de perlas de vidrio de 4 mm. Esta co-  
30 lumna también fue mantenida a 50°C. Se bombeó benceno a



31

la parte inferior de la columna al mismo promedio la -  
cuál se usó como un extractor de contracorriente conti-  
nua. Se dan varios análisis del extracto de benceno y  
el refinado acuoso en la Tabla X.

5

TABLA X

Extracción de Ácidos Bibásicos

Composición del Extracto

10	<u>Dimetil</u>	Oxalato	0,1%
		Succinato	1,9%
		Glutarato	4,4%
		Adipato	3,8

15	<u>Monometil</u>	Oxalato	0,1%
		Succinato	0,6%
		Glutarato	0,9%
		Adipato	1,0%

20 Composición del Refinado

	Acido Oxálico	0,4%
	Acido Succínico	0,7%
	Acido Glutárico	1,1%
	Acido Adípico	0,6%

25

Este extracto a partir de este paso fué desti-  
lado a presión atmosférica para recuperar el benceno. -  
El residuo de esta operación era destilado luego bajo  
vacío a 50 mm. de mercurio usando una columna de desti-  
lación de Oldershaw de veinte platos para fraccionar -

30

25-10-69

- 43 -

372341



los ésteres de dimetil.

El refinado de la extracción fue destilado a presión atmosférica para recuperar el exceso de metanol. El residuo de esta operación fue destilado entonces al vacío para sacar el agua y para concentrar el ácido nítrico y usarlo nuevamente en la reacción de oxidación.

#### EJEMPLO IX

La oxidación de grasas y ácidos grasos con ácido nítrico para formar ácidos bibásicos se ha conocido por más de cien años; sin embargo, la reacción ha sido usada a una extensión muy limitada primariamente debido a la no-especificación de la reacción que produce una mezcla de ácidos orgánicos en ácido nítrico generalmente con ningún ácido bibásico predominante. (Por ejemplo, ver la U.S. Patente 2.662.908).

El proceso de este invento operando sobre tales productos de reacción separará los ácidos bibásicos del ácido nítrico acuoso convirtiéndolos en biésteres de alcoholes de bajo peso molecular. Estos ésteres pueden ser entonces separados por destilación fraccional ordinaria para producir los derivados del éster de los ácidos individuales.

En este ejemplo, el ácido oléico fue alimentado junto con ácido nítrico de 57% a un sistema de reacción. El producto fue separado en una fase oleosa y una fase acuosa. Luego, la fase acuosa fue tratada por el procedimiento de este invento usando metanol como el alcohol miscible y benceno como el solvente no miscible.



El extracto resultante, después de una supresión parcial del benceno fue analizado por cromatografía de gases ; tenía la composición mostrada en la Tabla XI. También se muestra en la Tabla XI la composición del producto -  
 5 obtenido por el tratamiento similar de los ácidos grasos mezclados obtenidos de aceite alto.

TABLA XI

Esteres de la Oxidación de Acidos Grasos

10	<u>Porcentaje</u>	<u>De Acido Oléico</u>	<u>De Aceite Alto</u>
	Bimetil		
	Oxalato	3,9	3,8
	Succinato	2,8	3,7
	Glutarato	4,3	3,9
15	Adipato	15,7	15,6
	Primelato	11,7	8,4
	Suberato	16,2	12,8
	Azelato	5,9	4,2

20 Esta mezcla de ésteres de bimetil fue separada por destilación fraccionar en componentes individuales.

EJEMPLO X

25 Este ejemplo ilustra el uso de una mezcla de un ácido orgánico no-saturado y un ácido orgánico ciano-sustituído.

30 Se prepararon soluciones acuosas conteniendo 10% de ácido sulfúrico, 40% de metanol, 30% de agua, y 20% de ácido orgánico por peso usando ácido maleico y -- ácido cianoacetico. Luego, estas fueron bombeadas conti-



5 nuamente hasta la parte superior de una columna rellena con perlas de vidrio de 4mm. cubierta con camiseta de vidrio y de 25mm. de diámetro x 900mm. de largo. La columna fue mantenida a 50°C. Un volumen igual de Benceno fue bombeado a la parte inferior de esta columna la cual fue usada como un extractor de contracorriente continua. Se recuperaron maleato bimetil y metil cianoacetato en cantidades representando más de 90% de los ácidos iniciadores de los extractos de benceno respectivos.

10

#### EJEMPLO XI

Este ejemplo ilustra el uso de una resina de cambio de iones al llevar a cabo el proceso.

15 Se bombeó una solución acuosa conteniendo 20% ácido glutárico, 40% de metanol y 40% de agua a la parte superior de una columna rellena con una resina de cambio de iones en forma ácida (Dowex 50W-X2) siendo esta columna de 10mm. de diámetro x 400mm. de largo. Se bombeó benceno a la parte inferior de la columna --

20 mantenida a temperatura de ambiente. Se encontró en el extracto de benceno glutarato bimetil y monometil.

#### EJEMPLO XII

25 Este ejemplo ilustra el efecto de polaridad ácida sobre la eficiencia de la extracción.

Se hizo una solución conteniendo, por peso, - 25% de agua, 10% de ácido sulfúrico, 40% de metanol, 5% de ácido oxalico, 5% de ácido malonico, 5% de ácido --

30 succínico, 5% de ácido glutárico y 5% de ácido adípico.



5 Esto fue extraído usando el aparato y bajo las mismas -  
condiciones como usado en el Ejemplo VIII, excepto que  
se alimentaron dos volúmenes de benceno por volumen de -  
la solución acuosa. El análisis del extracto por cromatografía de gases produjo los resultados presentados en la Tabla XII.

TABLA XII

Extracción de Acidos bibásicos

10	<u>Acido</u>	<u>Porcentaje extraído de la Cantidad Alimentada</u>
	Oxálico	32
	Malónico	54
	Succínico	100
15	Glutárico	100
	Adípico	100

20 El ácido oxálico altamente polar y el ácido -  
malónico fueron suprimidos con una eficiencia muy pobre  
usando el sistema metano 1/benceno. Sin embargo, el uso  
de alcohol etil para formar menos ésteres polares mejoro  
la supreción de estos ácidos. Alternativamente, el uso -  
de cloroformo, y más solvente polar, también mejoró la -  
supreción de estos ácidos.

25 EJEMPLO XIII

Este ejemplo ilustra el uso de ácido tribásico carboxílico al practicar el proceso.

30 Se agregó ácido cítrico a 40% de solución acuosa de metanol conteniendo 10% de ácido sulfúrico. Esta -



mezcla fue después alimentada en la parte superior del extractor calentado (50°C) descrito en el Ejemplo X. - Un volumen igual de benceno fue alimentado en la parte baja de este extractor. El extractor de benceno al enfriarse deposita un material blanco cristalino identificado por el punto de fusión y por espectroscopia de resonancia nuclear como citrato trimetil.

#### EJEMPLO XIV

Este ejemplo ilustra el uso del proceso en la recuperación de un ácido graso saturado.

Se preparó una solución de 30% de n-ácido butírico, 30% metanol, 30% agua y 10% ácido sulfúrico y se alimentó a la parte superior de un extractor. Se alimentó un volumen igual de hexano a la parte inferior del extractor. El extracto fue recolectado y destilado. El hexano fue recuperado como la primera fracción. El metil butirato (97% puro), representando más o menos 80% del ácido butírico originalmente presente, fue destilado como la segunda fracción.

En este caso, el uso de benceno como el solvente extractivo no fue satisfactorio ya que relativamente grandes cantidades estuvieron presentes, de ácido butírico, en el extracto pero el n-hexano extrajo efectivamente el ester.

#### EJEMPLO XV

Este ejemplo ilustra el uso del proceso en la



recuperación de un ácido tribásico no-saturado.

5 Se preparó una solución de 30% ácido acenítico  
co (grado técnico), 30% de metanol, 30% agua, y 10% -  
ácido sulfúrico y se alimentó continuamente a una vasi-  
ja previamente calentada y agitada junto con un volúmen  
10 igual de benceno. La temperatura de la vasija fue man-  
tenida a 55°C. y se le dió un tiempo de extensión de -  
más o menos una hora. El exceso de la vasija caía en un  
separador enfriado, mantenido a 23°C., donde las fases,  
acuosa y orgánica se separaron. Luego, la fase orgáni-  
ca fue lavada con agua para suprimir los rastros de áci-  
do y metanol. La fase orgánica resultante contenía tri-  
metil aconitato en sólo 1% de producción, más o menos.

15 El experimento fue repetido usando cloroformo  
como el solvente extractor. Después de sacar el cloro-  
formo del extracto así obtenido, el residuo fue desti-  
lado al vacío y se obtuvo trimetil aconitato en forma -  
de un aceite amarillo claro en más o menos 25% de rendi-  
miento. De este modo, mientras que el benceno no fue -  
20 particularmente efectivo como solvente extractivo en es-  
te experimento; el cloroformo más polar trabajó bien.

#### EJEMPLO XVI

25 Este ejemplo ilustra el uso del proceso en el  
tratamiento de ácidos bicarboxílicos mezclados obtenidos  
por hidratación de anhídrido maléico.

Una mezcla acuosa conteniendo 40% de anhídrido  
maléico y 6% de ácido sulfúrico fue puesta bajo reflujo  
30 bajo presión atmosférica de 24 horas. Después de este -



tratamiento, un volumen igual de etanol, se agregó a -  
la mezcla. La solución homogénea resultante fue extraí-  
da con un volumen igual de benceno y luego agitada en  
una vasija como descrito en el Ejemplo XV.

5 El extracto fue destilado a presión atmosféri-  
ca para sacar el benceno. El residuo de esta operación  
fué destilado luego, al vacío y se obtuvo un aceite -  
incolore. Este aceite analizado contenía 22% de dietil  
fumarato, 25% de dietil maleato, 34% de dietil malato,  
10 17% monoetil fumarato, y 2% desconocido.

#### EJEMPLO XVII

Este ejemplo ilustra como el alcohol y la po-  
laridad del solvente afectan la operación del proceso.

15 Se alimentó una solución de 14% ácido adípico,  
7% ácido sulfúrico, 28% alcohol, y 51% de agua a una -  
vasija agitada previamente como descrito en el "ejemplo  
XV, junto con un volumen igual de solvente. El análisis  
20 de los extractos obtenidos produjo los resultados resu-  
midos en esta tabla.

#### TABLA XIII

##### Esterificación/Extracción de Acido Adípico

<u>Solvente</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Ratio de Diéster a Monoéster en Extracto</u>
Ciclohexano	Metanol	42,0
Benceno	Metanol	7,6
Cloroformo	Metanol	3,5
30 Benceno	Etanol	0,7



1969

Los datos de la tabla muestran que los solventes menos polares muestran una mayor selectividad para extracción del biéster menos polar; el alcohol menos polar, etanol, permite una extracción de mayores cantidades de monoéster. Los biésteres de bajo punto de ebullición fueron separados más fácilmente de los monoésteres por destilación fraccional para producir productos de alta pureza.

10

EJEMPLO XVIII

Este ejemplo ilustra el uso del proceso para preparar ésteres difíciles de preparar con las técnicas convencionales. Una solución de 20% de ácido adípico, 10% de ácido sulfúrico, 30% de agua, y 40% de etileno glicol fue alimentada a la vasija agitada descrita en el Ejemplo XV, junto con un volumen igual de cloroformo. Después de sacar el cloroformo del extracto, el residuo, después de enfriarse, se levantó como una cera ligeramente coloreada y de bajo punto de fusión. Este material fue identificado por cromatografía de gases y espectroscopia de masa de su derivado trimetil silil, como: bis (2-hidroxiethyl)adipato. El rendimiento de este material fue más o menos 35% basado en el ácido adípico.

25

EJEMPLO XIX

Este ejemplo muestra la purificación de ácido láctico.

30

El ácido láctico de grado técnico, como una -

25-10-69

- 51 -

372341



3700

solución acuosa de 40% (500 gramos) fue mezclada con -  
etanol (500 gramos y ácido sulfúrico (96%, 50 gramos).  
Esta solución fue filtrada primeramente para sacar una  
pequeña cantidad de un precipitado no identificado y  
5 luego puesta en una vasija calentada a 50°C.

Esta solución calentada fue alimentada a un -  
extractor de contracorriente continua, cerca de la tapa  
y también se alimentó benceno en la parte inferior del  
extractor. El El extractor tubular tenía un diámetro -  
10 interno de 25 mm. y fue relleno con perlas de vidrio  
de 4 mm. La distancia entre las líneas de entrada era -  
de 900 mm. El extractor fue calentado por una camiseta  
de vidrio a 50°C. haciendo correr agua continuamente -  
por la camiseta: El benceno, después de entrar en el ex-  
15 tractor fluyó hacia arriba en forma de pequeñas gotitas  
pasando a través de la fase acuosa continua la cual flu-  
yó lentamente hacia abajo.

La fase acuosa dejó el extractor por abajo. -  
El espacio entre las capas no miscibles fue ajustado pa-  
20 ra que permanezca a un punto justo abajo de la tapa del  
extractor. El extracto de benceno dejó el extractor por  
arriba. Se agregó agua al extractor, a un punto cercano  
al vacío de modo de lavar cualquier rastro de metanol y  
ácido sulfúrico del extracto de benceno. La porción del  
25 extractor entre el vacío y el punto de entrada de la so-  
lución de ácido láctico (200 ml.) fue así usada como una  
sección de lavado.

El extracto de benceno así obtenido fue desti-  
lado a presión atmosférica para recuperar el benceno. El  
30 residuo de esta operación fue destilado entonces, al va-

cio. Se obtuvo etil lactado blanco de agua (92,4% puro) en más o menos 50% de producción. La reextracción del - refinado con este benceno recuperado, usando el mismo - proceso, produjo más etil lactato de pureza similar.

5

EJEMPLO XX

El experimento del Ejemplo XIX fue repetido - usando metanol en vez de etanol. Sólo se extrajo 5% del  
10 ácido láctico como metil lactato, indicando de este modo la importancia en la selección del alcohol.

EJEMPLO XXI

15 El experimento del Ejemplo XIX fue repetido -- usando cloroformo en vez de benceno como solvente extractor. Más ó menos 20% del ácido láctico fue extraído como etil lactato. El cloroformo extrajo el etanol de la solución acuosa. Además, se obtuvo un residuo grande de -  
20 apariencia breosa de la destilación del etil lactato. - Así, este ejemplo ilustra la importancia de la selección del solvente extractor.

EJEMPLO XXII

25

El experimento del Ejemplo XIX fue repetido - usando cloroformo en vez de benceno y usando metanol en vez de etanol. Más o menos 50% del ácido láctico fue extraído como metil lactato. La destilación del extracto -  
30 produjo metil lactato blanco de agua (98,8% puro).



31

Bastante del trabajo del proceso esterifica--  
ción/extracción fue hecho usando un sistema metanol/ben-  
ceno. Los últimos ejemplos, sin embargo, muestran que -  
el metil éster del ácido láctico tiene una demasiado -  
5 grande afinidad por la fase acuosa para ser extraído --  
hasta un grado satisfactorio con benceno.

Por lo tanto, los Ejemplos XV y XXII muestran  
que mientras un sistema metanol/benceno es excelente pa-  
ra muchos ácidos y mezclas de ácidos, no provee el mejor  
10 de los resultados en la purificación de ácido láctico y  
por ésto se deben seleccionar los diferentes alcoholes  
y solventes extractores. Así, los ejemplos muestran que  
el metil éster del ácido láctico tiene una afinidad de-  
masiado grande por la fase acuosa para ser extraído a -  
15 un grado satisfactorio con benceno (Ejemplo XVI). Sin -  
embargo el uso de cloroformo, un solvente más polar, -  
provee una mejora considerable (Ejemplo XVII). Alterna-  
tivamente, la formación del etil éster menos polar per-  
m. tió usar el benceno efectivamente (Ejemplo XV). Ute-  
20 riormente, el uso de un alcohol menos polar, etanol, y -  
el solvente más polar, cloroformo, probó no ser satis-  
factorio ya que el alcohol fue extraído de la fase acuo-  
sa que sirvió para bajar la producción o rendimiento de  
éster (Ejemplo XVII).

25 Los siguientes ejemplos ilustran mayormente -  
el proceso de este descubrimiento como aplicado a la ma-  
nufactura y purificación de ácido levulínico.

EJEMPLO XXIII

30

25-10-69

372341



Una solución, por peso, de 40% metano, 30%  
agua, 10% ácido sulfúrico, y 20% ácido levulínico (gra-  
do técnico) fue preparada y puesta en una vasija calen-  
tada a 50°C. Esta solución calentada fue alimentada -  
5 (3,7 gramos/min.) en un punto cercano a la parte supe-  
rior de un extractor de contracorriente continua. Se -  
alimentó benceno al extractor a través de una línea cer-  
ca al fondo, a un promedio de 3,3 gramos/min. El ex-  
10 tractor tubular tenía un diámetro interior de 25 mm. y  
estaba relleno con perlas de vidrio de 4 mm. La distan-  
cia entre los puntos de introducción fue de 900 mm. El  
extractor fue calentado por una camiseta de vidrio, pa-  
sándose a través de ésta, agua a 50°C. continuamente. -  
El benceno, después de entrar en el extractor, fluyó -  
15 hacia arriba en forma de pequeñas gotitas pasando a tra-  
vés de la fase acuosa continua, la cuál fluía lentamente  
hacia abajo.

La fase acuosa dejó el extractor por la parte  
de abajo a un promedio de 4,1 gramos/min. El espacio en-  
20 tre las capas no miscibles fue ajustado para permanecer  
a un punto cercano de la tapa del extractor. El extracto  
de benceno dejó el extractor a través de una línea en -  
la parte superior a un promedio de 3,0 gramos/min. Se -  
agregó agua (0,9 gramos/min.) al extractor a través de -  
25 una línea cercana a la parte superior de éste de modo -  
de lavar los rastros de metanol y ácido sulfúrico del -  
extracto de benceno. La parte del extractor entre la en-  
trada de agua y la entrada de la solución ácida (200 mm.)  
fue así usada como una sección de lavado.

30 El extracto de benceno que salió del extractor



310

5 contenía 13% de metil levulinato contando por más o me-  
nos 62% del ácido levulínico alimentado. Este extracto  
fue recolectado y el benceno fue recuperado por desti-  
lación a presión atmosférica. El residuo de olla de -  
esta operación fue metil levulinato crudo. Esto fue -  
destilado luego, bajo vacío para producir un aceite in-  
coloro que analizado era metil levulinato de 99,3% de  
pureza.

10 Se agregó ácido levulínico adicional al rafini-  
nado que salía del extractor y la solución resultante -  
fue reciclada al extractor. Durante este segundo paso,  
el metil levulinato continuó formándose y extrayéndose  
al benceno.

15 EJEMPLO XXIV

20 Se preparó una solución de 200 gramos de su-  
crosa, 400 gramos de metanol, 400 gramos de agua, y 400  
gramos de ácido clorhídrico acuoso (38%). Esta solución  
fue extraída a 50°C. con un volumen igual de benceno -  
en el aparato de extracción descrito en el "ejemplo --  
XXIII. El extracto de benceno contenía 0,5% de metil -  
levulinato, a pesar de que el paso de digestión usual -  
fue omitido.

25 El refinado de esta extracción fue reciclado  
y extraído nuevamente con un segundo volumen de benceno.  
Este extracto también contenía 0,5% metil levulinato. -  
Posiblemente, la extracción a temperatura más alta (bajo  
presión) incrementaría el promedio de formación de metil  
30 levulinato.

372341



5 Una solución de sucrosa (23% por peso) y ácido  
clorhídrico (11%) en agua fue puesta bajo reflujo por  
cinco horas. La solución se volvió negra y se formaron  
sólidos. Esta solución fue enfriada y filtrada. El fil-  
trado fue mezclado con un volumen igual de metanol y ex-  
traído con un volumen igual de benceno, como descrito -  
en el ejemplo XVIII. El extracto de benceno contenía -  
10 3,6% de metil levulinato.

15 El benceno fue suprimido por destilación a -  
presión atmosférica. El residuo de olla de esta desti-  
lación fue destilado al vacío (50 mm. de Hg) para ren-  
dir metil levulinato (99,27% puro) como un aceite incolo-  
ro.

El invento ha sido descrito aquí con referen--  
cia a ciertas incorporaciones preferidas pero, no debe  
considerarse como limitado a ellos.

20 La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 10 de -  
Octubre de 1.968, bajo el número 766.476 y 19 de Agosto  
de 1.969, bajo el número , se acoge a los be-  
neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-  
piedad Industrial.

25

25-10-69

372341



- REIVINDICACIONES -

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

5                   1.- Un procedimiento para el tratamiento de ácidos carboxílicos orgánicos contenidos en solución acuosa que comprende la adición de un alcohol sustancialmente miscible en agua a la solución acuosa conteniendo, por lo menos, un ácido orgánico carboxílico para efectuar -  
10                   la esterificación de, como antes mencionado, por lo menos un ácido orgánico carboxílico presente, poniendo en contacto la solución alcohólica resultante con un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua por el cual una fase acuosa y una fase orgánica son formadas  
15                   con el éster formando de por lo menos un ácido orgánico carboxílico siendo partido a la fase orgánica.

                  2.- Un procedimiento para el tratamiento de ácidos orgánicos carboxílicos contenidos en solución acuosa comprendiendo la adición de un alcohol sustancialmente miscible en agua a la solución acuosa conteniendo  
20                   por lo menos un ácido orgánico carboxílico para efectuar la esterificación de por lo menos un ácido carboxílico orgánico y simultáneamente poniendo en contacto la sol-

31 DC



ción acuosa mencionada con un solvente sustancialmente - no miscible en agua por el cual se formen una fase acuosa y una orgánica con el éster formado de por lo menos un ácido orgánico carboxílico siendo partido a la fase orgánica.

5 3.- Un procedimiento para el tratamiento de - ácidos orgánicos carboxílicos en solución acuosa comprendiendo la adición de un alcohol sustancialmente miscible en agua a la solución acuosa conteniendo ácidos orgánicos carboxílicos para efectuar la esterificación de por lo menos uno de los ácidos orgánicos carboxílicos mencionados antes y poniendo en contacto simultáneamente la solución acuosa con un solvente orgánico sustancialmente - no miscible en agua por el cual se forman una fase acuosa y otra orgánica con por lo menos uno de los ésteres formados siendo partidas a la fase orgánica.

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde los ácidos en la solución son seleccionados de un grupo consistente de ácidos monocarboxílicos, ácidos bicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos orgánicos no saturados, ácidos orgánicos sustituidos y mezclas de éstos.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, donde el alcohol es seleccionado de un grupo consistente de alcoholes primarios de cadena simple o ramificada teniendo de uno a cinco átomos de carbón, alcoholen glicoles, sus derivados de éter y mezclas de éstos.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo a la reivindicación 5, donde el solvente no miscible en agua es seleccionado de un grupo consistente de solventes polares y polarizables.

30  
25-10-69

372341



7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el solvente no miscible en agua es seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, aromáticos y alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos y mezclas de éstos.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, donde el alcohol empleado para formar ésteres del ácido, es escogido de tal modo que los ésteres resultantes son extraíbles por el solvente no miscible en agua.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, donde el solvente orgánico no miscible en agua es escogido de tal modo que extraerá los ésteres formados de la solución acuosa, pero no extraerá los ácidos.

10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, donde la solución acuosa contiene más o menos 2 a 15% de peso de un catalizador.

11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, donde la reacción de esterificación es conducida a una temperatura promedio entre temperatura de ambiente y más o menos el punto de ebullición del alcohol empleado.

12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde la fase orgánica y la fase acuosa son separadas y la fase orgánica es tratada consecuentemente para separar y recuperar el solvente no miscible en agua y los ésteres contenidos en éstos.

13.- Un procedimiento de acuerdo con la rei--



310

vindicación 1, donde el proceso es conducido continuamente pasando el ácido conteniendo solución acuosa y alcohol a una cámara de esterificación/extracción, el solvente no miscible en agua es pasado allí dentro, la fase orgánica y la fase acuosa son sacadas continuamente como fases separadas, el alcohol es continuamente -  
5  
suprimido de la fase acuosa por destilación y reciclado a la cámara de esterificación/extracción y el solvente no miscible en agua es sacado continuamente de la fase orgánica y reciclado.  
10

14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, donde se mantienen suficientes tiempos de suspensión para obtener una esterificación y fase -  
de separación efectivas.

15  
15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, donde el alcohol es un alcohol primario conteniendo de uno a cinco átomos de carbón, un alquilen glicol, derivados de éter de éste, o mezcla, y el solvente no miscible en agua es seleccionado de un grupo -  
20  
consistente de solventes polarizables y solventes polares.

16.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde el ácido es un ácido mon-carboxílico, ácido bicarboxílico, ácido policarboxílico o mezcla de éstos, el alcohol es primario, teniendo de 1 a 5 átomos de carbón y el solvente orgánico no miscible en agua es un hidrocarbón aromático.  
25

17.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde el ácido al ser extraído de la solución acuosa es ácido láctico, el alcohol es metanol o  
30

25-10-69



etanol y el solvente orgánico no miscible en agua es un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo alifático halogenato.

5 18.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde al ácido al ser extraído de la solución acuosa es ácido levulínico, el alcohol es metanol y el solvente orgánico no miscible en agua es un hidrocarburo aromático.

10 19.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para el tratamiento del ácido nítrico en soluciones resultantes de la oxidación de ácido nítrico en soluciones resultantes de la oxidación de ácido nítrico del ciclohexanol y/o ciclohexanona la cuál comprende la adición de un alcohol a la solución para efectuar  
15 la esterificación de ácidos presentes, poniendo en contacto la solución de alcohol resultante con un solvente no miscible en agua y separando las resultantes fases -- acua y orgánica.

20 20.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, donde la solución de ácido nítrico contiene ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, -- componentes de catalizadores metálicos y ácido.

25 21.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, donde el alcohol es primario y de cadena -- simple o ramificada, teniendo de 1 a 5 átomos de carbón.

30 22.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, donde el solvente no miscible en agua es -- seleccionado de un grupo consistente de solventes, aromáticos, polares y polarizables y la esterificación con el alcohol y la extracción con el solvente no miscible en --



agua es conducida simultáneamente.

23.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, donde la reacción de esterificación es conducida a una temperatura promedio de temperatura de ambiente al punto de ebullición del alcohol empleado.

24.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, donde la fase acuosa separada es tratada consecuentemente para separar el alcohol, agua, y ácido nítrico conteniendo los componentes catalizadores.

25.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, donde la fase orgánica es tratada consecuentemente para separar el solvente no miscible en agua y los ésteres contenidos en ésta.

26.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, donde el alcohol es metanol, el solvente no miscible en agua es benceno y estos materiales son empleados en un volumen igual al volumen de líquido que se está tratando.

27.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, donde la esterificación y extracción son conducidas simultáneamente a una temperatura de más de 55°C.

28.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, donde el proceso es conducido continuamente, pasando solución de ácido nítrico y alcohol a la serie de tanques de alimentación, extractores, y acomodadores, el solvente no miscible en agua es pasado a contracorriente por ahí mismo y la fase orgánica tanto como la fase acuosa son continuamente suprimidas de allí.

29.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-



dicación 28, donde suficientes tiempos de suspensión -  
son mantenidos en cada extractor de tanque y cada acom-  
dador para obtener una esterificación efectiva tanto co-  
mo una fase de separación efectiva.

5                   30.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 29, donde los tanques de alimentación y extrac-  
tores son mantenidos a una temperatura de más de 55°C.

10                   31.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 30, donde el alcohol es metanol y el solven-  
te no miscible en agua es benceno.

15                   32.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 31, donde el ácido nítrico en solución y el  
alcohol son alimentados continuamente a una serie de tan-  
ques de alimentación, extractores y acomodadores y el -  
solvente no miscible en agua es alimentado a cada uno -  
de los extractores.

20                   33.- Un procedimiento para el tratamiento de  
ácidos carboxílicos orgánicos contenidos en solución --  
acuosa.

20                   Tal y como se ha descrito en la Memoria que -  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan -  
y para los fines que se han especificado.

25                   Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,           31 OCT. 1969

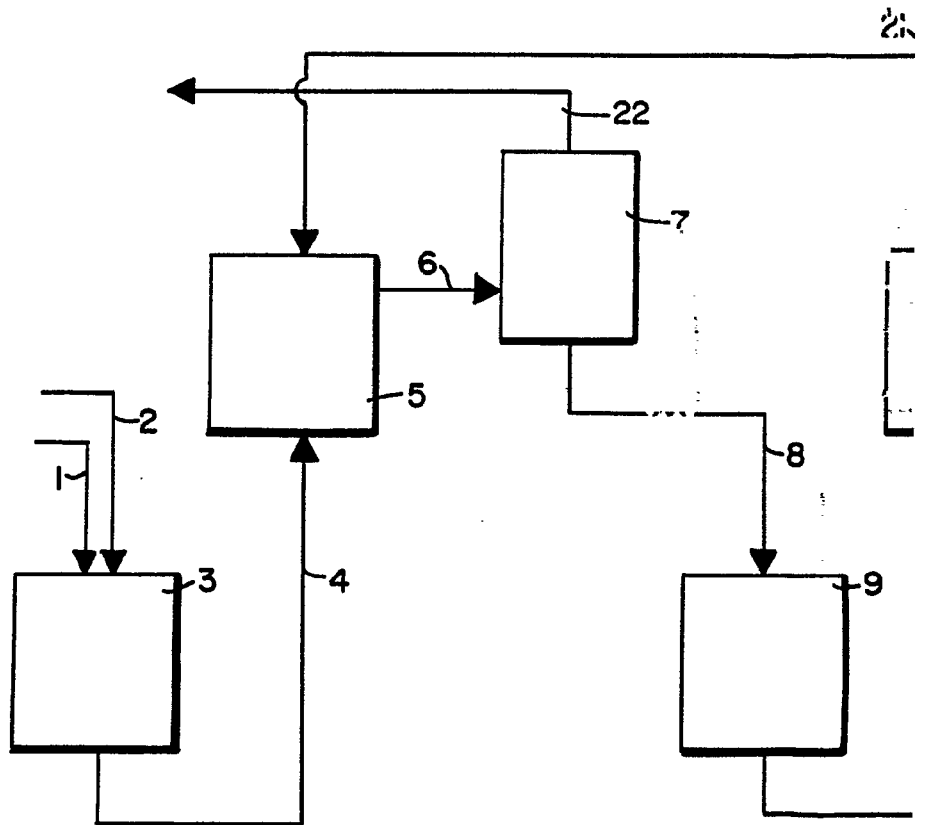
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

372341

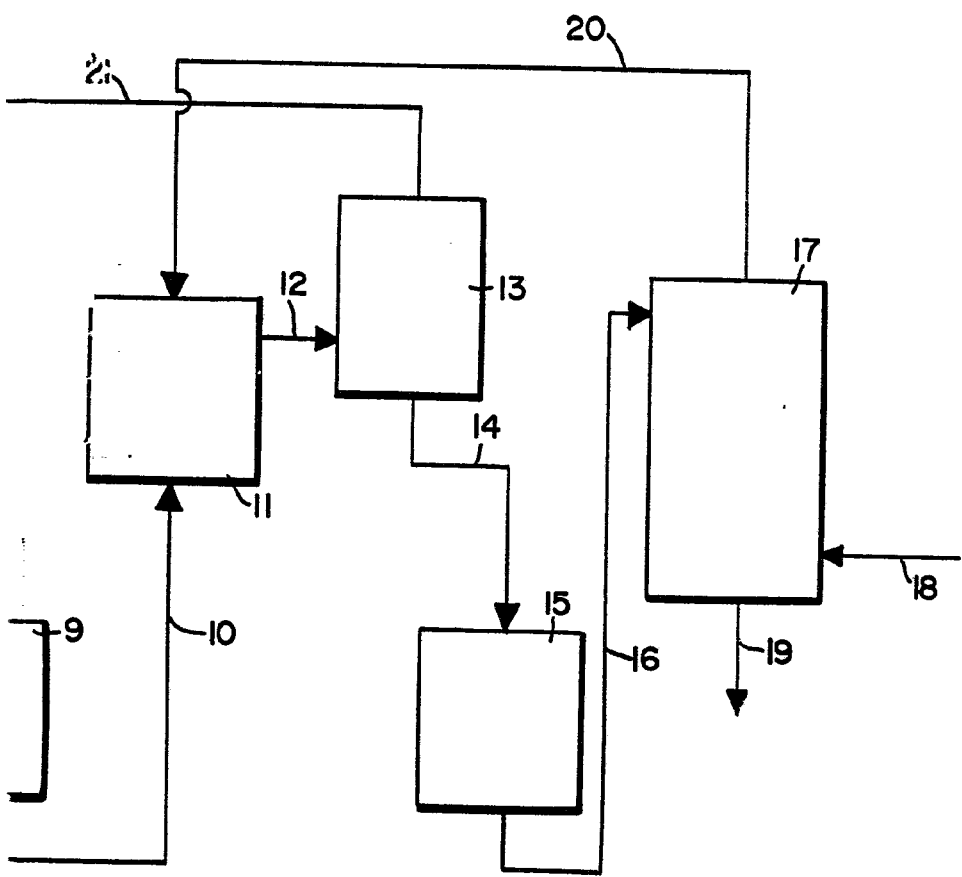


372341



31001939  
10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20  
372341

372341



372341