



PATENTE DE INVENCION

Case Nº 934-Spain

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

372885

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de mono y dipropilen glicol puros.

Solicitante. HALCON INTERNATIONAL, INC.,
entidad norteamericana, residente en
2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE. UU. de A.

-Extracto de la descripción-

Esta invención se relaciona con un procedimiento de preparación de propilen glicol, que satisface los requisitos estadounidenses sobre productos farmacéuticos y alimenticios. El procedimiento

5.

372885

-2-



5. comprende el tratamiento de un óxido de propileno crudo con una base acuosa, la separación de fases, hidrolización de la fracción separada de óxido de propileno para formar propilén glicol y el paso de dicho propilén glicol a una zona de destilación, la destilación fraccionada del propilén glicol y la separación de monopropilén glicol puro como corriente líquida en un punto intermedio de dicha zona, de impurezas que hierven a temperaturas superior e inferior a la del propilén glicol.

10. Esta invención se relaciona con un procedimiento de preparación de monopropilén glicol puro. Mas específicamente, se relaciona con un procedimiento de preparación de monopropilén glicol puro, que satisface los requisitos estadounidenses sobre preparación de productos farmacéuticos y alimenticios. En su aspecto mas particular, la invención se relaciona con el
15. tratamiento básico acuoso de un óxido de propileno crudo, la hidrólisis de la fracción separada de óxido de propileno y destilación de los propilén glicoles así
20. formados, primeramente a través de una columna de destilación en la que se separa por arriba el exceso de agua de hidrólisis, y luego a través de una segunda columna, en la que se retira el monopropilén glicol como corriente líquida de un punto intermedio de la
25. columna de destilación. Las impurezas que hierven a temperatura inferior a la del monopropilén glicol son retiradas junto con una pequeña porción del glicol citado en un punto situado por encima de aquél del
30. que se retira este glicol, separándose del rehervidor

372885

-3-



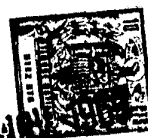
5. compuestos con punto de ebullición respecto al monopro-
pileno (este tipo de separación se denomina a veces
"pasterización"). La invención se relaciona también,
como aspecto adicional, con la recuperación de dipro-
pilen glicol sustancialmente puro, que se obtiene como
subproducto de la hidrólisis del óxido de propileno.

-Fundamento de la invención-

10. La epoxidación de propileno a óxido propi-
lénico con hidroperóxidos orgánicos conduce a la for-
mación de subproductos, que incluyen formato metílico,
ácido fórmico, formaldehído, acetaldehído y otros di-
versos subproductos. El óxido propilénico crudo obte-
nido de esta fuente tras su hidrólisis y destilación,
15. tiene por resultado un propilen glicol que contiene
contaminadores, tales como ésteres formatos. En el
arte anterior, el óxido propilénico ha sido purifica-
do de estos contaminadores mediante tratamiento de un
óxido de propileno crudo con una base acuosa y la sub-
siguiente separación de fases del óxido para obtener
20. un óxido de propileno sustancialmente puro. En un in-
tento de obtención de propilen glicol sustancialmente
libre de ésteres formatos y otras impurezas, y al ob-
jeto de satisfacer los requisitos estadounidenses so-
bre productos farmacéuticos y alimenticios, relativos
25. al propilen glicol, se consideró que tal propilen gli-
col puro podría obtenerse simplemente hidrolizando un
óxido de propileno puro, tal como se preparaba en el
arte anterior. Por consiguiente, se preparó propilen-
glicol hidrolizando el óxido de propileno puro prepa-
rado como se indica anteriormente. Aunque este pro-
30.

372885

-4-



- pilen glicol así obtenido está sustancialmente libre de ésteres formatos, como asimismo de muchas otras impurezas, sin embargo no satisface los requisitos antes citados, en lo que respecta a olor y/o sabor. Por consiguiente, es evidente que, aunque el arte pueda haber inducido a usar un óxido de propileno básicamente tratado para obtener monopropilen glicol puro, los intentos de tal preparación han resultado insatisfactorios, en lo que se refiere a olor y/o sabor.
- 5.
10. Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un método de preparación de monopropilen glicol puro esencialmente libre de ésteres formatos, así como de otras impurezas, y capaz también de satisfacer los requisitos antes mencionados, tanto en lo que respecta al olor como al sabor.
15. He descubierto, sorprendentemente, que, aunque el propilen glicol, que satisface dichos requisitos, no puede prepararse a partir de óxido de propileno básicamente tratado mediante hidrólisis y destilación, dicho propilén glicol puede prepararse empleando una sección de "pasterización" adicional en la destilación. El éxito de esta técnica es mas sorprendente aún cuando se considera que, si se lleva a cabo un tratamiento básico sobre el óxido de propileno hidrolizado en lugar de sobre el propio óxido de propileno, la operación de pasterización tiene poco efecto sobre la calidad del propilen glicol y se produce también una excesiva pérdida de dipropilén glicol. Por consiguiente, mi invención está dirigida a
- 20.
- 25.
30. la combinación única de un tratamiento de óxido de pro-

372885 -5-



5. pileno crudo con una base acuosa, la separación del óxido de propileno así tratado, la hidrólisis de dicho óxido y la destilación, incluyendo una pasterización. Para los fines de esta invención, un monopropilen glicol puro es el que satisface los requisitos ya señalados sobre productos farmacéuticos y alimenticios, presentando además poco o ningún olor y/o sabor, no asociados al propio monopropilen glicol.

- Detalles de la invención -

10. El óxido de propileno usado en el procedimiento de esta invención se prepara mediante la epoxidación de propileno en presencia de un hidroperóxido orgánico. Este procedimiento de preparación de óxido de propileno es ampliamente conocido en el arte
15. y mi invención considera el uso de dicho óxido preparado por este procedimiento y variaciones bien conocidas. Por ejemplo, el óxido de propileno puede prepararse adecuadamente por el procedimiento descrito en la patente estadounidense nº 3.351.635, concedida el
20. 7 de noviembre de 1.967, y en la patente de igual nacionalidad nº 3.350.422, concedida el 31 de octubre de 1.967.

25. En mi invención, el óxido de propileno crudo obtenido como anteriormente se indica se trata con una solución básica acuosa para separar prácticamente la totalidad del formato de metilo a la fase básica acuosa. La fase de óxido de propileno se separa y se hidroliza térmicamente (aunque puede usarse un catalizador, pero no es preferible) y el glicol
30. acuoso así obtenido es purificado mediante desaguado

372885

-6-



- en una columna de destilación continua, utilizada para separar agua por arriba y proporcionar una alimentación de glicol a subsiguientes columnas de destilación en vacío, la primera de las cuales separa monopropilén glicol y la segunda, utilizada a presión inferior, separa dipropilén glicol. En cada una de estas dos últimas columnas de destilación en vacío, es crítico emplear una sección de pasterización encima de cada columna para obtener monopropilen glicol o dipropilen glicol, respectivamente, que satisfagan los requisitos antes señalados. Si se desea, toda la destilación puede efectuarse por cargas en una columna. Sin embargo, preferiblemente, se usarán columnas individuales para cada fracción. Adecuadamente, puede usarse una destilación continua. Sin embargo, en tal caso, se emplearán por lo menos dos columnas, una para separar el monopropilen glicol y la otra para separar el dipropilen glicol.
- 5.
- 10.
- 15.

- En el tratamiento del óxido de propileno crudo, puede usarse cualquier base adecuada soluble en agua. La base se añade preferiblemente en una proporción por lo menos igual a la cantidad estequiométrica requerida para saponificar los ésteres y neutralizar cualquier ácido presente. Si se desea, pueden emplearse cantidades superiores a la indicada. Sin embargo, es preferible un exceso no superior al 10%. El tipo de base empleada no es crítico y adecuadamente puede ser cualquier base inorgánica u orgánica soluble en agua, tales como hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, etc., alcalinos y alcalino-térreos, ami-
- 20.
- 25.
- 30.

372885



- nas alifáticas inferiores y derivados de ellas, amina-
nas aromáticas y aminas heterocíclicas. Ejemplos de
tales bases son el hidróxido sódico, carbonato potá-
sico, hidróxido amónico, bicarbonato sódico, hidróxi-
do de bario, etanolamina, butilamina, bencilamina,
5. n-metilmorfolina y similares. En el aspecto mas pre-
ferido de esta invención, el material básico es una
base inorgánica, especialmente una base alcalina, tal
como hidróxido sódico o hidróxido potásico. La propor-
10. ción de base acuosa respecto al propilén glicol puedo
expresarse adecuadamente con referencia a un diagra-
ma de fases (véase diagrama adjunto). Todos los puntos
del diagrama de fases fueron determinados experimental-
mente, a excepción del punto indicado en el diagrama
15. como "(Seidell)". Este último punto se obtuvo de
"Seidell A. Solubility of Inorganic and Metal Organic
Compounds ". Cuarta Edición revisada por W.F. Linke,
Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1965), página 851.
La proporción de fase acuosa es tal que queda dentro
20. de la región de dos fases del diagrama de fases ternar-
ias para agua óxido de propileno-formato sódico y que
tiene por resultado una composición global que se en-
cuentra en una línea de unión que conecta la fase de
óxido propilénico (PO) con una fase acuosa de bajo
25. contenido en dicho óxido. Tal composición global es-
tá constituida típicamente por un 93% de óxido de pro-
pileno, un 5% de agua y un 2% de formato, a una tem-
peratura de 33°C (este punto está marcado por el sig-
no + en el diagrama).
30. El tratamiento básico puede llevarse a



- cabo con cualquier combinación adecuada de tiempo de contacto, temperatura y presión, que efectúe una saponificación y/o neutralización. Por ejemplo, el tratamiento puede llevarse a cabo con tiempos de contacto de 2 a 600 minutos y a temperaturas de 0 a 150°C aproximadamente, y a unos presiones tales que se mantenga la mezcla en su punto de ebullición o por debajo de él. El óxido de propileno es subsiguientemente separado de la fase acuosa e hidrolizado. Puede emplearse cualquier medio bien conocido para separar óxido de propileno de la fase acuosa, tal como decantación por gravedad, decantación centrífuga, etc.
- 5.
- 10.

- Puede utilizarse cualquier medio bien conocido para hidrolizar el óxido de propileno, preferiblemente no catalítico. Por ejemplo, la hidrólisis puede efectuarse a elevadas temperaturas y presiones, de manera que se mantenga la mezcla en su punto de ebullición o por debajo de él en todo momento. Generalmente, la hidrólisis se lleva a cabo a temperaturas de 50 a 275°C, pero preferiblemente de 140 a 205°C.
- 15.
- 20.

- El producto de la hidrólisis así obtenido es destilado para recuperar el deseado propilén glicol puro. La destilación se lleva a cabo adecuadamente pasando el producto de la hidrólisis a una columna de destilación bajo presión superatmosférica, atmosférica o reducida, de cuya columna se retiran agua y epóxido sin reaccionar; las colas de esta destilación pasan a un tren de destilación al vacío, cuya primera columna separa el monoglicol por arriba y cuya segunda columna separa al dipropilén glicol por arriba.
- 25.
- 30.

372885 -9-



- Las colas de esta última columna pueden ser recicladas a la operación de hidrólisis y/o purgados del sistema. Las temperaturas y presiones de cada una de las columnas de destilación no son críticas y adecuadamente puede usarse cualquier temperatura y presión convenientes, que permitan una adecuada separación. Por ejemplo, en la destilación del agua, puede usarse una presión superior que tenga por resultado una temperatura en el rehervidor de 60 a 275°C y preferiblemente presión atmosférica y temperatura en el rehervidor de 180 a 210°C (dependiendo el valor exacto de la caída de presión en la columna y de la relación entre monoglicol y diglicol de la hidrólisis). La columna de destilación usada para separar el monopropilen glicol, puede utilizarse adecuadamente a temperaturas de rehervidor de 125 a 240°C y a una presión de 0,01 a 1,01 kilos por centímetro cuadrado absolutos (kg/cm^2) y preferiblemente de 180 a 210°C y de 0,11 a 0,40 kg/cm^2 ; la utilizada para el diglicol puede emplearse adecuadamente a temperaturas de rehervidor de 140 a 270°C y a una presión superior de 0,01 a 1,01 kg/cm^2 y preferiblemente 145 a 200°C y 0,52 a 0,01 kg/cm^2 . En cada una de la segunda y tercera columnas de destilación, se emplea una sección de pasterización para la separación de cualesquiera fracción ligera o pesada del producto de propilen glicol o de dipropilen glicol. La sección de pasterización indicada puede describirse como sigue: una zona de destilación adicional colocada encima del punto de retirada de los productos de cabeza normales, con el fin de proporcionar un medio para separar
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- la mayor parte de cualquier impureza de menor punto de ebullición en los productos de cabeza normales (aunque no todas, puesto que los productos de bajo punto de ebullición han de pasar necesariamente por el punto de retirada normal para alcanzar esta zona de destilación adicional). Como consecuencia de esta adición, la retirada de productos del punto "normal" de retirada puede ser ahora como vapor, o, mediante adecuada modificación del diseño (platos de sombrerete, cierre líquido), como líquido. Los vapores que salen de la parte superior de la zona de destilación adicional (sección de pasteurización) son normalmente condensados y devueltos a la parte superior de la sección de pasteurización, a excepción de una pequeña cantidad retirada como purga de impurezas de bajo punto de ebullición. La concentración de impurezas de bajo punto de ebullición en el líquido purgado es generalmente muy baja; el material consiste principalmente en el componente producto. Así, puede verse que la finalidad de una sección de pasteurización es efectuar económicamente en un simple aparato de destilación lo que normalmente requeriría dos de tales unidades, concretamente la separación de materiales ligeros y pesados de un material de alimentación determinado. Anormalmente, tal como cuando se forman materiales ligeros dentro del aparato de destilación, como por descomposición o reacción de los constituyentes del material de alimentación, la pasteurización proporciona un medio económico para efectuar la separación de materiales ligeros de la alimentación (esto último es aplicable tanto a una desti-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-11- 372885

- lación por cargas como continua). En el presente caso de separación de monopropilen glicol de dipropilen glicol, se ha observado que se forman materiales ligeros dentro del aparato de destilación. Así, al introducirse una mezcla inodora de monopropilen glicol y dipropilen glicol (85/15 en peso), a razón de 1000 ml/hora en un sistema de columnas Oldershaw de 50,8 milímetros de diámetro, que constaba de 15 placas de separación, 10 placas de rectificación, cabeza de retirada de producto líquido y 5 placas de pasterización utilizadas a 250 mm Hg, 2,5/82,5/15 en peso de purga superior de pasterización/producto/colas, y 1,1 de reflujo de la sección de pasterización/retirada de producto, se observó que la purga superior de la sección de pasterización presentaba un considerable olor, mientras que la corriente de producto era esencialmente inodora. Esto es indicativo de la formación de material aromático de bajo punto de ebullición a lo largo de la destilación. Esto es confirmado también por el ejemplo 3, en el que se ve que el material aromático aparece evidentemente en la fracción principal de monopropilen glicol de la destilación por cargas, no habiendo sido separable como primera fracción. La sección de pasterización puede contener entre 1 y 50 placas, pero preferiblemente entre 3 y 10 placas.

Ejemplo 1 -

Oxido de propileno.

- Se cargan en un reactor a presión, equipado con un agitador, 10 g de hidroperóxido de cumeno, 10 g de acetona, 0,5 g de naftenato de vanadio que

20 NOV 1953

372885 -12-

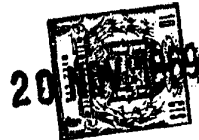
5. contiene un 3,4% en peso de vanadio, y 31,1 g de propileno. Se calienta la mezcla de reacción a 40°C y se reacciona con agitación durante 16 horas, a una presión de 10,55 kg/cm² (kilos por centímetro cuadrado manométricos) aproximadamente. La mezcla de reacción es sometida a destilación para separar el óxido de propileno producto de los restantes componentes de la mezcla de reacción.

Ejemplo 2 -

10. Se "dopó" óxido de propileno comercial con impurezas, para dar óxido de propileno de una pureza del 95,37%. Las impurezas añadidas incluían metanol (0,38%), acetato de metilo (0,02%), acetaldehído (0,25%), acetona (0,15%), propionaldehído
15. (0,15%), varios hidrocarburos, en su mayor parte de C₆ (totalizando en su conjunto un 2,17%), y formato de metilo (1,48%). El óxido de propileno impuro fue hidrolizado usando 2,36 pesos de agua por peso de óxido de propileno impuro. Al calentarse, la temperatura ascendió a un máximo de 203°C y la presión subió a 2,09 kg/cm², manteniéndose en esta elevación por medio de un serpentín refrigerante dentro del recipiente de hidrólisis por cargas. La operación terminó al cabo de 12 minutos, enfriando rápidamente la
20. carga a temperatura ambiente.

25. Una porción del hidrolizado anteriormente descrito se trató con hidróxido potásico acuoso al 50% en una proporción tal que resultase suficiente para la neutralización del 90% de la cantidad estequiométrica de ácido y éster analíticamente determinada
- 30.

372885 -13-



- (71 miliequivalentes por kilogramo). El tratamiento se efectuó a 160°C bajo su propia presión de vapor (autoclave sellado), durante 5 minutos. El glicol acuoso tratado fue pasado luego a través de un separador de agua continuo consistente en 15 placas efectivas por encima de la entrada de la alimentación y 15 placas efectivas por debajo. Se usaron columnas Oldershaw con camisas al vacío de 50,8 milímetros de diámetro, junto con un rehervidor de tubo de tiro de vidrio de una capacidad de 180 ml aproximadamente, y también una cabeza de reflujo magnética. La operación se realizó a presión atmosférica. El propilén glicol acuoso, aproximadamente a 120°C, fue introducido a razón de 900 ml/hora aproximadamente y se retiró por arriba aproximadamente 600 ml/hora de agua, a una relación de reflujo (L/D) de 1/5. La temperatura del rehervidor era de 192°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los glicoles desaguados procedentes del fondo de la operación de la columna que se acaba de describir fueron introducidos en una columna de recuperación continua de monopropilén glicol. Esta columna constaba de un rehervidor de tubo de tiro de vidrio (calentado con cartuchos eléctricos) que contenía aproximadamente 500 ml de líquido, una sección de separación de 15 placas por encima del rehervidor, una sección de entrada de alimentación, una sección rectificadora de 10 placas por encima de la entrada de alimentación, una sección de retirada de líquido por encima de la sección rectificadora y una sección de pasterización de 5 placas por encima de la sección de re-
- 20.
- 25.
- 30.



- tirada de líquido. Por encima de la sección de pasterización, había otra sección de entrada y por encima de ésta había un conducto de vapor dirigido a un condensador total. El condensado procedente del condensador total se pasó a través de un rotámetro para la determinación del ritmo de flujo y luego se llevó a una entrada situada en la parte superior de la sección de pasterización. De esta línea de reflujo pudo retirarse una pequeña corriente de purga. La sección de retirada de producto líquido situada por debajo de la sección de pasterización se dirigió a través de un rotámetro de producto, para que pudiese controlarse el ritmo de retirada de monopropilén glicol usando una válvula en dicha línea, y a un receptor sometido a vacío, igualado con el sistema de vacío. La columna se utilizó a una presión de 250 mm Hg y la relación entre el retorno de líquido a la parte superior de la sección de pasterización y la retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 1,2 mediante ajuste de la entrada de calor en el rehervidor. La temperatura de éste durante la operación era de 200°C. La temperatura de la bandeja de producto era de 156-157°C. El producto superior de la sección de pasterización estaba a 154°C. De la corriente de condensado de pasterización se separó una purga que ascendía aproximadamente al 2% del ritmo de retirada de la bandeja de producto. Se usaron columnas Oldershaw provistas de camisa al vacío, de 50,8 milímetros de diámetro, para suministrar a las placas. El ritmo de alimentación a este sistema fue aproximadamente de 800 ml/hora. El
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



372885₋₁₅₋

5. producto monopropilén glicol de cabeza fue retirado a razón del 85% aproximadamente del ritmo de alimentación, al objeto de satisfacer los requisitos sobre equilibrio de materiales. Las colas fueron continuamente retiradas a través de un cierre de tubo en U a un receptor, que estaba igualado con el sistema de vacío.
10. Se observó que el producto monopropilén glicol obtenido de la operación del anterior sistema de destilación presentaba un fuerte e inconveniente olor.
15. Una porción de las colas obtenidas de la operación de la columna continua de monopropilén glicol anteriormente descrita fue sometida a destilación al vacío por cargas para la recuperación de dipropilén glicol. Se usó una columna Oldershaw con camisa al vacío, de 25,4 milímetros de diámetro y de 20 placas, como asimismo un separador de reflujo magnético encima de aquélla, y un condensador encima del separador de reflujo. La presión de operación fue de 100 mm Hg. Primeramente se separó el monopropilén glicol residual a una relación de reflujo de 15/1, después de lo cual se recogió dipropilén glicol a una relación de reflujo de 5/1. Aunque se retiró por encima hasta un 60% de la carga de esta destilación, la temperatura superior no alcanzó nunca la del vapor de dipropilén glicol, indicando que se estaba produciendo una descomposición. Finalmente, después de destilarse aproximadamente el 60% de la carga, la temperatura superior descendió bruscamente desde 161 a
- 20.
- 25.
- 30.

372885



-16-

155°C y el condensado superior adquirió un marcado color amarillo, ofreciendo así una prueba adicional de descomposición dentro del aparato de destilación.

Es evidente que la neutralización del hidro-

5. lizado ha conducido a una descomposición durante la recuperación de dipropilén glicol mediante las técnicas empleadas en estos ejemplos. Es asimismo evidente que no se produce monopropilén glicol inodoro capaz de satisfacer los requisitos estadounidenses sobre productos farmacéuticos y alimenticios, mediante una destilación por cargas sin pasterización, aun cuando se haya omitido la operación de neutralización.
- 10.

Ejemplo 3 -

15. Se sometió una segunda porción del hidrolizado del ejemplo 2 a destilaciones por cargas para desaguar primeramente (columna Oldershaw con camisa al vacío de 50,8 milímetros de diámetro y 15 placas, coronada por un separador y condensador de reflujo, utilizada a presión atmosférica y a una relación de reflujo de 3/1) y para obtener luego monopropilén glicol y dipropilén glicol. La destilación del monopropilén glicol se efectuó en este mismo equipo a una presión de operación de 285 mm Hg y una relación de reflujo de 5/1. No se usó ninguna sección de pasterización. La fracción principal de monopropilén glicol recuperada en cabeza presentaba un olor suficiente como para considerarse inaceptable como material farmacéutico o alimenticio según los requisitos estadounidenses.
- 20.
- 25.

30. La destilación de dipropilén glicol se

372885

20



-17-

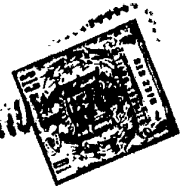
- efectuó usando una columna Oldershaw con camisa al vacío, de 25,4 mm de diámetro y 15 placas, coronada también por un separador magnético y condensador de reflujo. La operación se efectuó a 100 mm Hg y a una
5. relación de reflujo de 15/1. Un 80% de la carga introducida en esta destilación de diglicol fue retirada en cabeza a una temperatura superior correspondiente a la del dipropilén glicol. No se observó ninguna descomposición durante el procedimiento de recuperación de dipropilén glicol.
- 10.

Ejemplo 4 -

- Se "dopó" óxido de propileno comercial con las impurezas descritas en el ejemplo 2, en los niveles indicados en el mismo, y seguidamente se puso
15. en contacto con 5,10 pesos de solución acuosa de NaOH al 23,2%, por 45 kilos de óxido de propileno impuro. El lavado se efectuó en un recipiente de acero inoxidable tipo 316, de 113,4 litros, agitado. La agitación se efectuó durante 20 minutos a 33°C, después
20. de lo cual se interrumpió la agitación, se decantó la mezcla y se separaron las fases. Una porción del óxido de propileno resultante se recargó en el reactor de 113,4 litros con agua para su hidrólisis, en una proporción igual a la empleada en el ejemplo 2,
25. efectuándose una hidrólisis (térmica) por cargas a 160°C. Los glicoles acuosos resultantes de dicha hidrólisis fueron desaguados continuamente usando una columna Oldershaw de 76,2 milímetros de diámetro con 10 placas en la sección de rectificación,
30. 20 placas en la sección de separación y un rehervi-

372885

20/10/53



-18-

dor de termosifón de tubo de tiro de 600 ml (cartucho de 1,2 kilowatios) y coronado por un separador de reflujo y condensador. El funcionamiento de esta sección de desaguado se efectuó en las mismas condiciones empleadas en el ejemplo 2, con la excepción de que el ritmo de alimentación fue de 2200 ml/hora aproximadamente, con un correspondiente incremento en los ritmos de obtención de producto superior y de fondos.

Los glicoles desaguados, obtenidos como fondos de la columna de desaguado, se pasaron a la columna continua de monoglicol con sección pasteurizadora que se describe en el ejemplo 2. Las condiciones de operación fueron también iguales a las del ejemplo 2. Se obtuvo monopropilén glicol inodoro del punto de retirada de producto durante esta destilación. Como en el ejemplo 2, la purga de la sección de pasteurización produjo material de elevado olor. El producto monoglicólico obtenido de la sección de retirada de producto resultó ser de especificación satisfactoria en todos los ensayos efectuados y en particular era de olor y sabor satisfactorios. Seguidamente se ofrece una tabla de estos ensayos.

372885



-19-

T A B L A 1

	<u>Poliglicol de óxido de pro- pileno impuro lavado con cáustico</u>	<u>Especificaciones de Grado Ali- menticio</u>	<u>Especificaciones sobre ven- tas típicas U.S.P.</u>
Acidez, % en peso como HOAc	0,002	0,012 max.	0,003 máx.
Agua, % en peso	0,03	0,2 máx.	0,2 máx.
Dipropilén glicol, % en peso	0,05	--	--
Ceniza, % en peso	0,001	0,07 máx.	0,005 máx.
Color, Pt-Co	5	Claro e inco- loro	10 máx.

- Los fondos de la columna de monoglicol se usaron como alimentación para la columna de destilación continua de dipropilén glicol. La columna constaba de un rehervidor de tubo de vidrio (calentado por cartucho eléctrico) que contenía aproximadamente 180 ml de líquido, una sección de separación de 20 placas por encima del rehervidor, una sección de entrada de alimentación, una sección de rectificación de 15 placas por encima de la entrada de alimentación, una sección de retirada de líquido por encima de la sección de rectificación y una sección de pasterización de 10 placas por encima de la sección de retirada de líquido. Por encima de la sección de pasterización, había otra sección de entrada y por encima de ésta había un conducto de vapor que conducía a un condensador total.
- 5.
- 10.
- 15.
- El condensado procedente del condensador total se pasó a través de un rotámetro para la determinación del ritmo de flujo y a una entrada situada en la parte superior de la sección de pasterización. De dicho conducto

372885

-20-



- de reflujo pudo retirarse una pequeña corriente de purga. La sección de retirada de producto líquido situada por debajo de la sección de pasteurización se pasó a través de un rotámetro de producto, para que pudiese controlarse el ritmo de retirada de monopro-pilén glicol, usando una válvula en dicho conducto, pasándose a un receptor sometido a vacío, igualado con el sistema de vacío. La columna se utilizó a una presión de 90 mm Hg y la relación entre el reciclo de líquido a la parte superior de la sección de pasteurización y la retirada de producto líquido (de la bandeja de producto situada inmediatamente debajo de la sección de pasteurización) se mantuvo aproximadamente en 1,7 mediante ajuste de la entrada de calor en el rehervidor. La temperatura de éste durante la operación fue de 185 a 189°C. El ritmo de alimentación fue aproximadamente de 100 ml/hora, y el ritmo de purga del conducto de reflujo de la sección de pasteurización fue aproximadamente de 4 ml/hora, con 70 ml/hora como ritmo de retirada de producto líquido. Se recuperó del punto de retirada de producto de esta columna dipropilén glicol incoloro (aproximadamente 10 APHA), pero con cierto ligero olor. La purga retirada de la sección de pasteurización en cabeza resultó ser incolora, pero de elevado olor. No se observó ninguna descomposición durante esta destilación, determinada por la temperatura del destilado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Análogamente, al usarse el producto del ejemplo 1 (óxido de propileno) en lugar del óxido de propileno de los ejemplos 2 y 4, se obtuvieron resul-

30.

372885



-21-

tados similares.

- De igual modo, al utilizarse una cantidad equivalente de hidróxido amónico, carbonato sódico, hidróxido bórico, butilamina, etanolamina, bencilamina o n-metilmorfolina en lugar de hidróxido potásico e hidróxido sódico de los ejemplos 2 y 4, respectivamente, se obtienen resultados similares.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 770.568 de 25 de octubre de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MONO Y DIPROPILEN GLICOL PUROS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1º - Procedimiento para la obtención de mono y dipropilén glicol puros, a partir de óxido de propileno crudo derivado de la epoxidación de propileno, caracterizado porque comprende las operaciones de tratar dicho óxido de propileno crudo con una base acuosa para formar una mezcla de óxido de propileno - base acuosa; separar óxido de propileno de dicha

37-288520



- mezcla de óxido de propileno - base acuosa; hidrolizar el citado óxido de propileno separado para formar una solución acuosa de propilén glicol; separar agua de dicha solución acuosa de propilén glicol para formar un propilén glicol crudo; pasar el citado propilén glicol crudo a una zona de destilación, destilar fraccionalmente el propilén glicol, separar monopropilén glicol puro como corriente líquida en un punto intermedio de dicha zona, de impurezas que hierven a temperaturas superior e inferior respecto al monopropilén glicol, para formar monopropilén glicol puro; y pasar la fracción de elevado punto de ebullición obtenida en la zona de destilación citada a una zona de destilación y destilar fraccionalmente para separar dipropilén glicol puro como corriente líquida.
5. 10. 15.
20. 25.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base acuosa es un hidróxido, carbonato o bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, amina alifática inferior, amina aromática o amina heterocíclica.
- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la base acuosa es un hidróxido, carbonato o bicarbonato alcalino o alcalinotérreo.
- 4ª - Procedimiento para la obtención de mono y dipropilén glicol puros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

372885

-23-



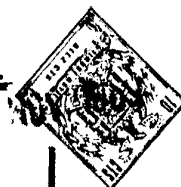
Esta Memoria consta de veintitrés hojas
escritas a máquina por una sola cara

20 NOV. 1969

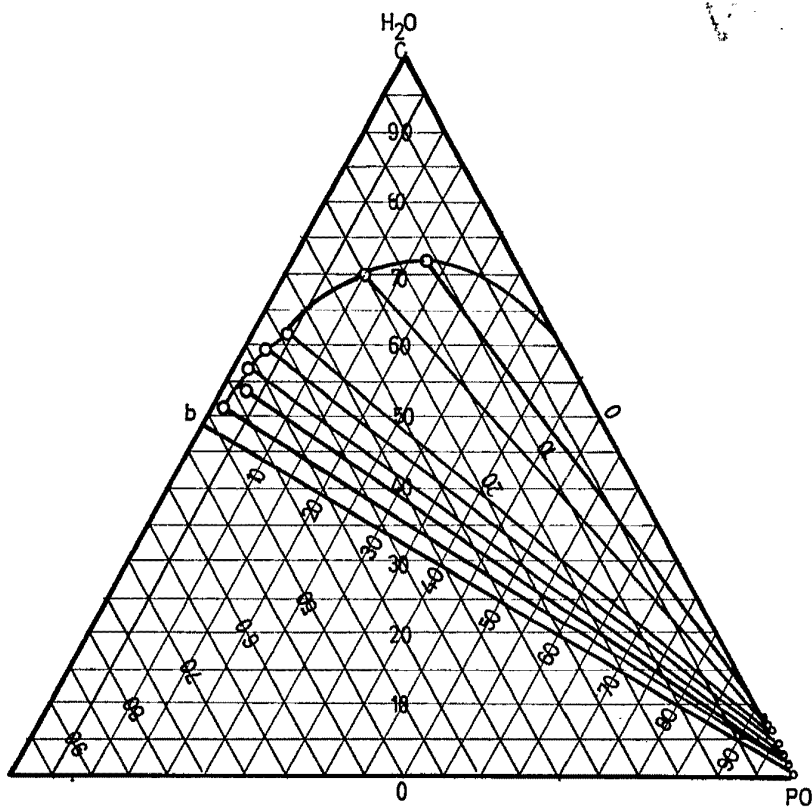
Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

GOMEZ ACEBO Y MODOY
Ingenieros E. Hacienda, S.A.



3



[Handwritten scribbles and lines]

1984
Financiera S.A.