



COBG, BOIS || COIG

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: ICI CASE F.21672.

428574

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para recuperar dióxido de germanio.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la recuperación de dióxido de germanio a partir de una solución de etilenglicol de por lo menos un compuesto de germanio.

5

Según el presente invento se proporciona un



procedimiento para la recuperación de dióxido de germanio en una forma y grado de pureza apropiados para catalizar una policondensación en la fabricación de un poliéster, a partir de una solución de etilenglicol de por lo menos un compuesto de germanio, cuya solución de etilenglicol contiene una proporción de germanio en forma de por lo menos un compuesto en una cantidad menor que la correspondiente a una concentración total del 2 % de dióxido de germanio en peso basado en el peso de la solución, mediante la separación de etilenglicol de dicha solución por evaporación hasta que la solución concentrada resultante contiene una proporción de germanio en forma de por lo menos un compuesto, correspondiente a una concentración total de por lo menos un 2 % en peso de dióxido de germanio, añadiendo a la solución resultante concentrada una cantidad de agua igual a por lo menos el 34 % en peso del germanio (expresado como dióxido) en la solución concentrada resultante, efectuando hidrólisis de los compuestos de germanio presente en la mezcla resultante a dióxido de germanio manteniendo dicha mezcla resultante a temperatura elevada durante un tiempo apropiado, efectuando enfriamiento para tener la seguridad de la separación en estado sólido, o para completar la separación en estado sólido, del dióxido de germanio así producido y aislar dicho dióxido de germanio.

El dióxido de germanio recuperado según el procedimiento del invento se encuentra en forma suficientemente soluble en etilenglicol a temperaturas elevadas, por ejemplo al punto de ebullición para reaccionar muy rápidamente con etilenglicol y formar un compuesto de germanio soluble en etilenglicol bajo las condiciones de policondensación para formar un poliéster.



Las soluciones de etilenglicol de las que es apropiado recuperar dióxido de germanio según el procedimiento del invento, comprenden destilados de etilenglicol obtenidos por la condensación de vapor desprendido durante la etapa de policondensación en la fabricación de un poliéster a base de etilenglicol y donde se utiliza un compuesto de germanio como catalizador. En este proceso de policondensación, la tendencia es que una proporción del germanio se volatilice en forma de compuestos junto con en exceso de etilenglicol desprendido según avanza la reacción.

Se puede obtener dióxido de germanio de mayor grado de pureza, y por lo tanto más apropiado para la producción de poliésteres de buen color, si en el proceso de recuperación, antes de añadir agua a la solución de etilenglicol resultante, se remueve el material sólido que se separa y/o si después de aislar el dióxido de germanio se lava para remover el poliéster de bajo peso molecular, por ejemplo con acetona, metanol o etilenglicol. El etilenglicol ha demostrado ser particularmente eficaz a este respecto.

En lo que se refiere al tiempo necesario para efectuar la hidrólisis de los compuestos de germanio después de añadir el agua a la solución de etilenglicol concentrado resultante, hemos averiguado que a una temperatura de 150°C es suficiente una hora para efectuar la hidrólisis. Dentro del límite razonable, no es perjudicial un cierto tiempo en exceso al estrictamente necesario. A las temperaturas más bajas es necesario un periodo relativamente más largo que a las temperaturas más elevadas. Empleando calentamiento a las temperaturas más elevadas puede que sea necesaria una presión sobreatmosférica correspondiente a la presión gaseosa apropiada. Como es



lógico, es necesario tener la seguridad de que se consigue las condiciones necesarias relativas a la proporción de agua y se mantienen mientras se efectúa la hidrólisis. Así, por ejemplo, se recurrirá normalmente a reflujo en caso de operar a presión atmosférica y el empleo de un sistema cerrado herméticamente en una operación a presión sobreatmosférica. No obstante, la adición continua de agua para alcanzar la proporción de agua requerida (libre y reaccionada), o para mantener la proporción requerida de agua, es otro método de operación. El dióxido de germanio recuperado según el procedimiento del invento se puede emplear como catalizador para policondensación, según se aísla y humedecido con etilenglicol acuoso, o después de lavado con etilenglicol o con un disolvente que no produzca efecto perjudicial en la policondensación o después de secado.

Para que el procedimiento del invento se pueda comprender mejor, se exponen a continuación ejemplos 1-3, 9-12 y 14-18 de métodos que pueden ponerse en práctica.

Los ejemplos 4-8 y 13 sirven simplemente para fines comparativos.

EJEMPLOS 1-11

Un etilenglicol impuro obtenido como destilado durante la preparación de polietilentereftalato demostró contener compuesto de germanio solubles en una cantidad total equivalente a una concentración de dióxido de germanio de 0,23 % en peso. De este etilenglicol impuro, se separó etilenglicol por destilación a una presión de 300 mm de mercurio hasta que el contenido total de compuesto de germanio era equivalente a una cantidad predeterminada expresada como concentración de dióxido de germanio en peso. Los valores elegidos para la



concentración de dióxido de germanio se exponen en la tabla 1, columna 2. A la solución concentrada resultante se añadió una cantidad de agua. La cantidad de agua añadida, expresada como porcentaje en peso sobre la solución concentrada, se indica en la columna 3 de la tabla 1. En la columna 4, el agua añadida se expresa como moléculas por moléculas de dióxido de germanio, y en la columna 5 como porcentaje en peso sobre el dióxido de germanio. La columna 6 indica la cantidad de dióxido de germanio recuperada expresada como porcentaje del equivalente a los compuestos de germanio presentes en el etilenglicol impuro del que se recupera el dióxido de germanio.

Después de añadir el agua a la solución concentrada, se efectuó hidrólisis de los compuestos de germanio elevando la temperatura a 150°C, elevándose la presión a aproximadamente 0,56 kg/cm² relativos y manteniendo la presión a dicha temperatura por espacio de una hora. Después de la hidrólisis, la temperatura de la mezcla se redujo a 70°C y el dióxido de germanio separado se aisló por filtración.

T A B L A 1

Ejem- plo nº	GeO ₂ %	H ₂ O % en la mezcla	H ₂ O moles por mol. GeO ₂	H ₂ O % en GeO ₂	Recuperación de GeO ₂ %
1	4,2	7,2	10	170	80,2
2	2,1	0,7	2	34	44,2
3	2,1	2,1	6	102	68,2
4	1,0	0,4	2	34	-
5	1,0	1,3	6	102	23,1
6	1,0	1,8	10	170	17,3
7	0,5	0,9	10	170	0



TABLA 1 (Continuación)

Ejemplo nº	GeO ₂ %	H ₂ O % en la mezcla	H ₂ O moles por mol. GeO ₂	H ₂ O % en GeO ₂	Recuperación de GeO ₂ %
8	0,5	0,2	2	34	0
9	9,0	3,0	2	34	83,8
10	9,0	8,6	6	102	76,3
11	9,0	13,3	10	170	87,4

EJEMPLOS 12 y 13

Estos ejemplos se llevaron a cabo exactamente según la descripción dada para los ejemplos 1 a 11 a excepción de que el aislamiento del dióxido de germanio recuperado se llevó a cabo a una temperatura de 90°C. Los resultados se exponen en la tabla 2, teniendo cada columna el mismo significado que en la tabla 1.

EJEMPLO 14

Una muestra de solución de etilenglicol que contenía 2,4 % en peso de GeO₂ obtenido por el proceso descrito en los ejemplos 1-11, se hidrolizó por espacio de una hora a 150°C en condiciones de reflujo a presión atmosférica en presencia de 10 % en peso de agua. El GeO₂ sodio producido se aisló por filtración en un filtro de vidrio sinterizado de grado nº 4 a 100°C. El producto se lavó para librarlo de glicol con metanol a 20°C. El rendimiento de recuperación fue del 66,2 %.

EJEMPLOS 15 - 18

Por cada ejemplo, se hidrolizó una muestra de solución de etilenglicol que contenía 3,5 % en peso de GeO₂, obtenida por el procedimiento descrito en los ejemplos 1-11, en presen



cia de 10 % en peso de agua en las condiciones especificadas en las tablas. El GeO_2 sólido producido se aisló por filtración a la temperatura del ambiente sobre un filtro de vidrio sinterizado de grado nº 5 y se lavó con metanol a $20^{\circ}C$ para eliminar la contaminación de glicol. Los rendimientos y el tiempo y temperatura para la hidrólisis se exponen en la tabla 3.

T A B L A 2

Ejem plo nº	GeO_2 %	H_2O % con la mezcla	H_2O moles por mol de GeO_2	H_2O % en GeO_2	Recuperación GeO_2 %
12	5,6	2,0	2	32	65,0
13	5,6	1,0	1	17	23,0

T A B L A 3

Ejemplo	Hidrólisis		Rendimiento (%)
	Tiempo (hrs)	Temperatura $^{\circ}C$	
15	1	100	75,0
16	2	100	89,5
17	1	125	86,5
18	2	125	83,2

- 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, siendo lo que constituye la esen



cia del referido invento y por lo que se solicita Patente de
Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA
RECUPERAR DIOXIDO DE GERMANIO; caracterizándose por lo siguiente:

5 1ª.- Procedimiento para recuperar dióxido de germanio,
en una forma y grado de pureza apropiado para catalizar una
policondensación en la fabricación de poliésteres, de una so-
lución de etilenglicol de por lo menos un compuesto de germa-
10 nio, dicha solución de etilenglicol conteniendo una propor-
ción de germanio en forma de por lo menos un compuesto en una
cantidad inferior a la correspondiente a una concentración
total de 2 % en peso de dióxido de germanio basado en el peso
de la solución, caracterizado porque comprende extractar el
15 etilenglicol de dicha solución por vaporización hasta que la
solución concentrada resultante contenga una proporción de
germanio en forma de por lo menos un compuesto, correspondien-
te a una concentración total de por lo menos 2 % en peso de
dióxido de germanio; añadir a la solución concentrada resul-
20 tante una cantidad de agua igual a por lo menos 34 % en peso
de germanio (expresado como dióxido) en la solución concen-
trada resultante; hidrolizar los compuestos de germanio pre-
sentes en la mezcla acuosa resultante hasta dióxido de ger-
manio manteniendo la mezcla acuosa resultante a temperatura
25 elevada durante un tiempo apropiado; enfriar para asegurar
la separación en estado sólido o para completar la separación
en estado sólido del dióxido germanio producido de este modo;
y aislar dicho dióxido de germanio.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la solución de etilenglicol es un condensado
obtenido por condensación de vapor producido durante la etapa



de policondensación en la fabricación de un poliéster basado en etilenglicol y en que se utiliza un compuesto de germanio como catalizador.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque, antes de la adición de agua a la solución concentrada resultante, se quita el material sólido que se separa.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque, después de aislar el dióxido de germanio en estado sólido, se lava el dióxido de germanio para eliminar poliésteres de bajo peso molecular con acetona, metanol o etilenglicol.

15 5ª.- Procedimiento para recuperar dióxido de germanio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid : 1 FEB. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GILBERT Y HEREDY
P. P. Filiales L. Gasta Carabanchos



FIG. 1

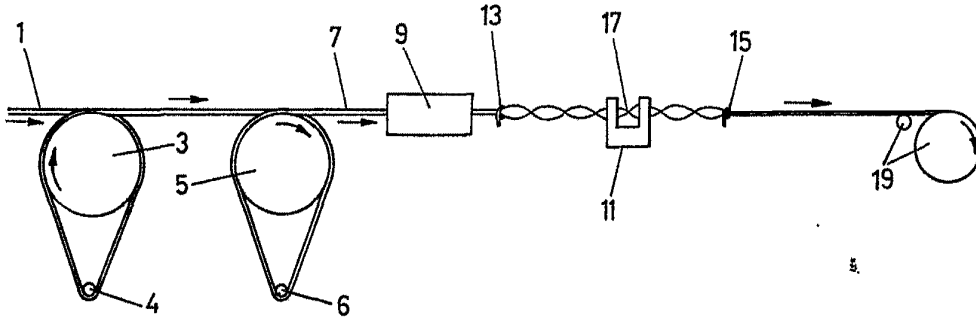


FIG. 2

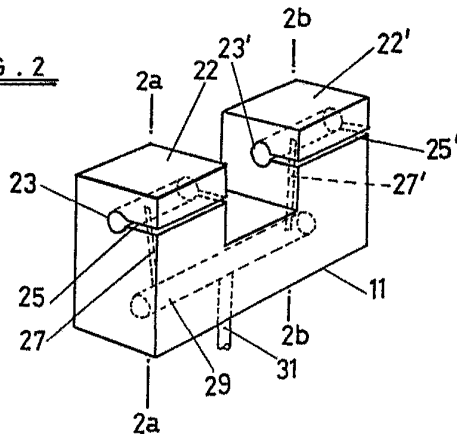


FIG. 2a

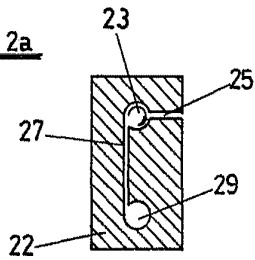
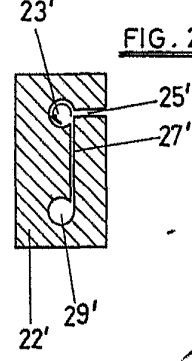


FIG. 2b



ESCALA VARIABLE.

[Handwritten signature and illegible text]