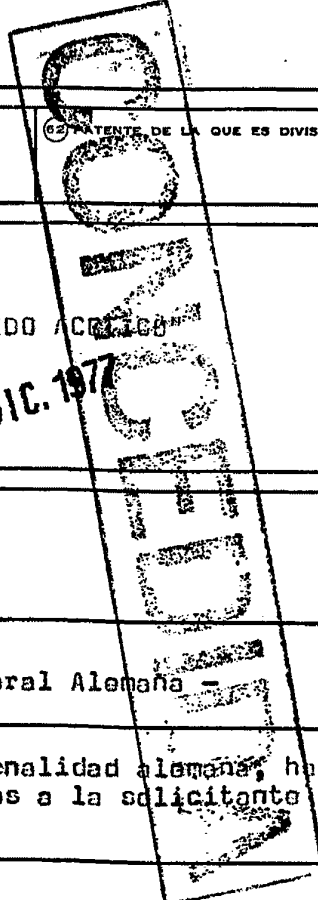




19 ES	11 NUMERO 21 457.922	10 A1
	23 FECHA DE PRESENTACION 18-Abril-1.977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 18 021.2	24-Abril-1.976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07 C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO / COBICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -		
72 INVENTOR (ES)		
1). Dr. Gerhard Münster 1) a 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante (Ley de 25-7-1.957).		
2). Dr. Albert Renken		
3). Dr. Peter Schnur		
73 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obrogón		



POOR
QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO ACETICO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de ácido acético, que está impurificado por pequeñas cantidades de compuestos orgánicos con comportamiento similar de ebullición.

5 Estas impurezas apenas pueden eliminarse mediante un procedimiento meramente destilativo o con un gasto considerable. Por otra parte para el uso técnico del ácido acético, especialmente según el procedimiento catalítico, muchas veces es imprescindible una elevada pureza.

10 Sin embargo para la purificación del ácido acético son conocidos ya diferentes procedimientos que incluyen una transformación química de las impurezas, por ejemplo el tratamiento con oxidantes, como peróxido de hidrógeno o perácidos o la hidrogenación catalítica. Según el DOS 2 415 700 la eliminación de las impurezas tiene lugar mediante tratamiento del
15 ácido acético con oxígeno del aire en presencia de determinadas sales metálicas. Para la purificación del ácido acético, habitual en el comercio, al objeto de obtener un producto de gran pureza, adecuado para mediciones físicas, se ha acreditado
20 de la destilación sobre óxido (VI) de cromo(ácido crómico).

(Hockett et al., J. Amer. Chem. Soc. 65(1943), 1476).

Ahora se ha hallado un procedimiento para la purificación de ácido acético mediante adición de ácido crómico, que se caracteriza por el hecho de que al ácido acético se añade una
25 solución de ácido crómico y a continuación se separa, mediante destilación, el ácido acético de la mezcla formada.

El ácido acético que se ha de purificar puede proceder de diferentes procedimientos, por ejemplo de la oxidación de hidrocarburos, como n-butano, o de acetaldehído o de
30 la hidrólisis de ésteres del ácido acético. Las impurezas son compuestos orgánicos no identificados hasta ahora, que decoloran la solución de permanganato potásico y que no se eliminan en la habitual purificación destilativa. Su concentración es de algunos cientos de ppm (partes por millón).

El procedimiento según la invención permite efectuar de manera muy sencilla la purificación del ácido acético y representa por ello un avance técnico considerable.

Soluciones de ácido crómico se pueden obtener fácilmente a temperatura ambiente en forma diluida y también
40 relativamente concentrada, especialmente soluciones acuosas. Mediante la adición de una solución de ácido crómico se evita la dosificación y disolución problemáticas de CrO_3 sólido en el ácido acético que se ha de purificar, especialmente si se trata de procedimientos continuos. Preferentemente se
45 utiliza una solución acuosa de ácido crómico, y concretamente

una solución acuosa con una concentración de CrO_3 de 1-80% de peso. Es especialmente preferida una solución acuosa con una concentración de 50 a 66 % de peso. Si cierta proporción de agua no produce perturbaciones en el ácido acético purificado, se puede añadir sin más soluciones acuosas de ácido crómico más diluidas, de un 5 a 50 %. Pero se pueden utilizar también soluciones de ácido crómico en disolventes orgánicos estables frente a la oxidación, por ejemplo ácido acético, alcoholes terciarios como butanol terc., mezclas de butanol terc. y xilol o piridina; las concentraciones preferidas se dan aquí en la proximidad del límite de solubilidad de CrO_3 .

Para eliminar impurezas del ácido acético son suficientes sin más pequeñas cantidades de ácido crómico. Según sea el grado de las impurezas, las cantidades de ácido crómico necesarias son de unos 0,01 a 5 g de CrO_3 preferentemente 0,1 a 1,0 g de CrO_3 por Kg de ácido acético. Con un contenido de CrO_3 de esta clase el ácido acético no es atacado prácticamente. Solo mediante el aprovechamiento total del oxidante resulta posible en absoluto un sistema de trabajo rentable. En caso de utilizarse una solución acuosa al 50% la pequeña demanda de ácido crómico sólo tiene como consecuencia un aumento reducido del contenido de agua del ácido acético.

El ácido crómico reacciona ya a la temperatura

75 ambiente con las impurezas. A la temperatura de ebullición del ácido acético de 117°C la reacción es completa generalmente dentro de unos 5 minutos. Con esto al efectuarse la reacción técnica se dan los requisitos para tiempos de espera suficientemente cortos.

80 En el caso del procedimiento según la invención, del ácido crómico se origina acetato crómico(III) no tóxico, soluble en ácido acético, que permanece en solución incluso en concentraciones relativamente elevadas. Debido a esto el residuo permanece líquido y bombeable al separarse por destilación el ácido acético y se puede purgar o quemar en caso necesario o ser conducido para un tratamiento y recuperación de la sal de cromo.

85 El procedimiento según la invención puede realizarse de forma discontinua o preferentemente continua.

90 Si se trata del procedimiento discontinuo el ácido acético que se va a purificar se mezcla con la cantidad necesaria de solución de ácido crómico, que se determina convenientemente mediante un ensayo previo, y a continuación se destila -eventualmente utilizando una columna.

95 El procedimiento puede realizarse continuamente de forma que se mezcla ácido acético y una solución de ácido crómico y se introduce a continuación en un evaporador o en una columna o introduciendo ambos líquidos individualmente, pero al mismo tiempo, en el evaporador o en la columna res-

pectivamente. Si se parte de un ácido acético purificado ya de forma habitual mediante destilación por disolventes de bajo o alto punto de ebullición, se separará el ácido acético mediante destilación a partir de la mezcla de ácido crómico y ácido acético, permaneciendo en el residuo acetato de cromo. En este caso es especialmente ventajoso conducir continuamente el ácido acético al depósito de una columna de destilación o introducir la solución de ácido crómico en la contracorriente en el cabzal de la columna, donde se extrae asimismo el ácido acético. De esta manera se puede regular la aportación de ácido crómico de acuerdo con el grado de pureza deseado y se consigue de esta forma en la contracorriente el aprovechamiento mejor posible del oxidante con el consumo más pequeño. Pero se puede partir también de un ácido acético bruto, que contiene todavía disolventes de bajo y/o alto punto de ebullición, y que combinan la purificación destilativa habitual con la oxidación con ácido crómico de las impurezas que no pueden separarse de forma meramente destilativa. Si sólo están presentes (caso 1) disolventes de bajo punto de ebullición, se introduce el ácido acético bruto aproximadamente en el centro de la columna de rectificación y se retira del depósito el ácido acético purificado. En este caso la solución de ácido crómico se introduce en el depósito o sobre un plato inferior (es decir hasta el 100 aproximadamente). Si el ácido acético bruto contiene todavía

125 disolventes de alto punto de ebullición (caso 2), se obtiene el ácido acético purificado como producto del cabezal y se añade la solución de ácido crómico al reflujo o en la parte reforzadora de la columna. Si están presentes (caso 3) tanto disolventes de bajo punto de ebullición como también disolventes de alto punto de ebullición, o bien se separan primeramente los disolventes de alto punto de ebullición y se procede a continuación como en el caso 1, o se separan primeramente los disolventes de bajo punto de ebullición y se procede a continuación como en el caso 2.

130 El procedimiento se realiza preferentemente bajo una presión de unos 0,5 a 2,5 bar, con preferencia especial de 1 a 2 bar. La temperatura de reacción es generalmente de 100 a 150°C, preferentemente de 115 a 130°C.

135 El ácido acético purificado obtenido es estable durante 1 hora frente a la solución de permanganato potásico.

El ácido acético no tratado todavía con CrO_3 decolora la solución de permanganato potásico dentro de unos pocos segundos a algunos minutos.

140 El procedimiento según la invención se explica más detalladamente en los siguientes ejemplos:

Ejemplos:

145 La comprobación con el permanganato se realiza de manera que se diluye 0,1 ml de una solución normal de KMnO_4 con 10 ml de agua y se añaden a 2 ml de ácido acético.

Ejemplo 1:

El ácido acético que se va a purificar se obtuvo mediante hidrólisis de acetato de metilo. Después de la habitual purificación destilativa era del 99%, contenía 0,7 % de agua aproximadamente y decoloró la solución de permanganato potásico dentro de unos 30 segundos.

En cada caso 100 g de ácido acético se adicionaron con 250, 150, 70, 60, 45 y 30 mg de una solución acuosa de ácido crómico al 50%, y las mezclas se destilaron a presión normal. Los productos destilados de las mezclas que contenían por lo menos 45 mg de solución de ácido crómico (según esto 0,225 g de ácido crómico por kg de ácido acético), fueron estables durante 1 hora frente a la solución de permanganato. El producto destilado de la mezcla con la adición más pequeña de ácido crómico (30 mg de solución) decoloró la solución de permanganato al cabo de unos 30 minutos.

Ejemplo 2:

15 kg del mismo ácido acético que en el ejemplo 1 se adicionaron con 6,68 g de una solución acuosa de ácido crómico al 50% (según esto 0,223 g de ácido crómico por kg de ácido acético). La mezcla se introdujo en un evaporador de circulación, de vidrio, de 800 ml de contenido, a una velocidad de desifricación de 1 kg/h aproximadamente, el evaporador funcionó a la presión normal. El ácido acético evaporado se condensó, y a intervalos de 1 hora se tomaron muestras del pro

ducto condensado y se comprobaron con solución de permanganato potásico. Todas las muestras fueron estables durante una hora frente a la solución de permanganato.

Ejemplo 3:

175 En el mismo evaporador que en el ejemplo 2 se introdujeron al mismo tiempo cada hora 1,2 kg del mismo ácido acético que en el ejemplo 1 y 25 g de una solución de ácido crómico al 2,7 % en ácido acético (obtenido a partir de 54 g de una solución acuosa de ácido crómico al 50% y 946 g de ácido acético puro según análisis) (según esto 0,56 g de ácido crómico por kg de ácido acético.) Se condensó el ácido acético evaporado. El producto condensado fue estable durante unos 30 minutos frente a una solución de permanganato potásico.

185 Ejemplo 4:

Se trabajó como en el ejemplo 3, pero la dosificación de la solución de ácido crómico se elevó a 32 g/h (según esto 0,72 g de ácido crómico por kg de ácido acético). El ácido acético condensado fue estable ahora durante 1 hora frente a la solución de permanganato potásico.

Ejemplo 5:

190 El ácido acético que se va a purificar (como en el ejemplo 1) se destiló continuamente sobre una columna de plato con campana, hecha de vidrio, con un diámetro interior de 50 mm y 5 platos. Cada hora se introdujeron desulfurados 1,1 kg

195

de ácido acético en el depósito de la columna. Sobre el plato superior se introdujeron al mismo tiempo 34 g/h de una solución de ácido crómico en ácido acético (obtenido a partir de 20 g de una solución acuosa de ácido crómico al 50 % y 980 g de ácido acético puro según análisis) (según esto 0,31 g de ácido crómico por kg de ácido acético). El producto destilado era claro e incoloro y estable durante 1 hora frente a la solución de permanganato potásico. En el depósito tampoco se precipitó acetato de cromo(III) después de varias horas de funcionamiento.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la purificación de ácido acético mediante adición de ácido crómico, caracterizado por el hecho de que se añade al ácido acético una solución de ácido crómico y a continuación se separa mediante destilación el ácido acético de la mezcla formada.

2). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza una solución acuosa de ácido crómico de 1 a 80 % de peso.

3). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que al ácido acético se añaden 0,01 a 5 g de ácido crómico como solución por kg de ácido acético.

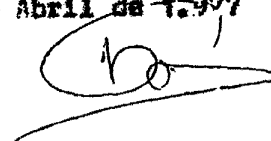
4). Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en una columna de destilación se

Introduce ácido acético en el depósito y una solución de ácido crómico en el cabezal.

5). " PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO ACETICO".

Esta memoria consta de 10 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Abril de 1.977

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'C' followed by a horizontal line extending to the right.