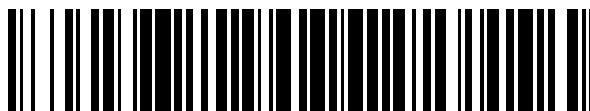


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 905**

51 Int. Cl.:

C07B 63/00	(2006.01)	C07C 55/10	(2006.01)
C07C 51/48	(2006.01)	C07C 31/20	(2006.01)
C07C 29/86	(2006.01)	C07C 31/22	(2006.01)
C07C 227/40	(2006.01)	C07C 31/26	(2006.01)
C07H 1/06	(2006.01)		
C07D 307/62	(2006.01)		
C07C 39/08	(2006.01)		
C07C 59/265	(2006.01)		
C07C 53/08	(2006.01)		
C07C 55/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05713825 .7**
- 96 Fecha de presentación: **18.02.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1720814**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Proceso para recuperar compuestos orgánicos a partir de corrientes acuosas que los contienen**

30 Prioridad:
27.02.2004 US 548404 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
**Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:
**FRANK, Timothy, C. ;
DONATE, Felipe, A. y
THYNE, Thomas, C.**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 905 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para recuperar compuestos orgánicos a partir de corrientes acuosas que los contienen

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU., Nº de serie 60/548.404, presentada el 27 de febrero de 2004.

5 La presente invención se refiere a un proceso para recuperar compuestos orgánicos hidrófilos, a partir de las corrientes acuosas que los contienen, mediante extracción líquido-líquido.

10 Muchos valiosos compuestos orgánicos hidrófilos, tales como los ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, compuestos polihidroxílicos, aminoácidos y amidas se producen o se utilizan dentro de procesos que implican corrientes acuosas. Los ejemplos incluyen la producción de ácidos carboxílicos a través de procesos de fermentación y de la utilización de ácidos sulfónicos como catalizadores de las reacciones de esterificación. Se conocen diversos métodos, tales como por ejemplo, el arrastre de vapor, la extracción líquido-líquido, la adsorción líquido-líquido, cromatografía y métodos basados en membranas, para la recuperación de estos valiosos compuestos hidrófilos a partir de un licor acuoso que los contiene, tales como por ejemplo los caldos de fermentación y las corrientes de aguas residuales.

15 Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 5.426.219 (W. Lenhardt y colaboradores) describe un proceso para recuperar un ácido orgánico, como el ácido láctico, a partir de una solución acuosa suya. El proceso implica extraer la solución acuosa que contiene el ácido orgánico con una mezcla consistente en agua, un ácido mineral en una cantidad eficaz para mantener el pH de la mezcla entre 1,0 y 4,5, y un disolvente oxigenado que tiene una solubilidad limitada con el agua y con la solución acuosa, para producir un extracto del disolvente y un primer producto refinado. El disolvente oxigenado tiene de 6 a 8 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, éster, cetona, éter, carbonilo o amido. El extracto del disolvente se vuelve a extraer luego con un líquido acuoso para producir un extracto acuoso rico en ácido orgánico y un producto refinado del disolvente, agotado en ácido orgánico.

20 La Patente de EE.UU. Nº 3.556.739 (A. Baniel y colaboradores) describe un proceso para extraer un ácido fosfórico de calidad técnica con ciertos disolventes orgánicos, seleccionados del grupo de éteres, cetonas, y éteres glicólicos que tienen de 2 a 15 átomos de carbono. Estos disolventes (a) prácticamente no extraen el ácido fosfórico a partir de una solución acuosa suya que tiene una concentración de ácido fosfórico por debajo del 35 por ciento en peso, y (b) extraen una porción sustancial de ácido fosfórico a partir de una solución acuosa suya que tiene una concentración de ácido fosfórico superior al 35 por ciento en peso.

25 La Patente de EE.UU. Nº 4.322.550 (J. Kimble) describe un proceso para la recuperación de ácidos mercaptoalcanoicos, a partir de una solución acuosa suya, mediante una operación de extracción líquido-líquido que usa al menos un éster de un ácido alcanoico y un alquilenglicol-éter.

30 La Patente de EE.UU. Nº 5.628.906 (R. Shinnar y colaboradores) describe un proceso de extracción líquido-líquido en el que una solución de un disolvente nativo, por ejemplo agua, se mezcla con un disolvente primario, que es soluble en el disolvente nativo, y que añade a continuación un modificador, que es insoluble o bien en el disolvente nativo o en el primario. Mediante la adición del modificador, se cambia la solubilidad del disolvente primario en el disolvente nativo, originando por ello una separación de fases casi instantánea. El soluto se concentra en la fase rica en disolvente primario. Ejemplos de algunos disolventes primarios son el acetaldehído, el ácido acético, acetonitrilo, ácido butanoico, etanol, ácido fórmico, metanol, ácido propanoico, 1-propanol, 2-propanol, 2-propanona, ácido propenoico, piridina y trietilenglicol-dimetil-éter. Ejemplos de algunos modificadores son el éster 3-metilbutílico del ácido acético, benceno, ciclohexano, 1,2-dicloro-etano, metil-isobutil-cetona, tetralina y tolueno.

35 La Patente de EE.UU. Nº 4.954.260 (Z. Ludmer y colaboradores) describe un tipo de transición de fase de un proceso de extracción directa, pero que usa un cambio en la temperatura para inducir la transición de fase, en vez de un cambio en la composición del disolvente. Describe un proceso multietapas y en contracorriente, en el que en cada etapa tiene lugar una transición de fases desde una única fase líquida a dos fases líquidas. La transición de fase requerida está inducida por el uso de serpentines internos de calentamiento y enfriamiento u otros medios de transferencia de calor en cada etapa. El proceso requiere cambiar la temperatura en cada etapa con el fin de cruzar un límite de fase líquido-líquido en cada etapa.

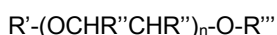
40 La Patente de EE.UU. Nº 6.229.046 B1 (A. Eyal y colaboradores) y la Patente de EE.UU. Nº 6.230.0077 B1 (A. Eyal y colaboradores) describen procesos para separar ácido láctico a partir de un caldo de fermentación que contiene ácido láctico libre y sales del ácido láctico. Se mencionan como útiles los disolventes oxigenados que tienen un número múltiple de grupos funcionales (tales como alcohol y éter), con tal que den un reparto favorable del ácido láctico. Estos disolventes, sin embargo, no se usan en sí mismos como disolventes de extracción sino más bien en una mezcla con una amina terciaria (trialquilamina), que es el disolvente de extracción.

45 Los procesos de extracción líquido-líquido conocidos, usados para recuperar compuestos orgánicos hidrófilos a partir de una corriente acuosa de alimentación, tienden a ser caros, debido a que tienen un gran número de pasos, un reparto desfavorable (valores de K antieconómicamente bajos), una pobre selectividad para el soluto deseado, o una pobre eficacia para la recuperación de los disolventes usados. Se ha descubierto ahora un método mejorado

para la recuperación de valiosos compuestos orgánicos hidrófilos a partir de corrientes acuosas. Este método usa ciertos éteres glicólicos, que tienen un coeficiente de reparto específico, valor K, en un equipo de extracción líquido-líquido conocido.

5 Según la invención, se proporciona un método para separar un compuesto orgánico hidrófilo a partir de un licor acuoso, en el que el compuesto orgánico hidrófilo se selecciona de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, compuestos polihidroxílicos, aminoácidos y amidas; método que comprende los pasos de:

10 (a) entremezclar una cantidad suficiente de un éter glicólico con el licor acuoso, a una primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase acuosa del producto refinado y una fase éter-glicólica del extracto, que comprende dicho éter glicólico, agua en cantidad saturada, y una porción del compuesto orgánico hidrófilo, teniendo el éter glicólico la fórmula



en la que

R' es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono;

R'' es, independientemente en cada caso, hidrógeno, metilo o etilo;

15 R''' es hidrógeno, y

n es un número entre 1 y 4;

y en el que el éter glicólico tiene una solubilidad inversa en agua, y el coeficiente de reparto, valor K, para el compuesto orgánico hidrófilo es superior a 0,1;

(b) separar la fase éter-glicólica del extracto, formada en el paso (a), de la fase acuosa del producto refinado;

20 (c) calentar la fase éter-glicólica del extracto, obtenida en el paso (b), a una segunda temperatura que sea más alta que la primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase del extracto acuoso que contiene una porción del compuesto orgánico hidrófilo y una fase éter-glicólica del producto refinado; y

(d) separar la fase éter-glicólica del producto refinado, formada en el paso (c), de la fase del extracto acuoso;

25 en el que la entremezcla del éter glicólico con el licor acuoso en el paso (a) se lleva a cabo a una temperatura que está a no más de 20°C por encima de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) (del inglés; lower critical solution temperatura), y en el que el valor K del coeficiente de reparto en el paso (a) es igual, o superior, al valor K del coeficiente de reparto en el paso (c).

En otro aspecto, la presente invención está relacionada con el método anteriormente descrito, en el que el paso (d) es sustituido por los dos pasos siguientes:

30 (e) entremezclar suficiente cantidad de agua con la mezcla formada en el paso (c) para formar una mezcla de una fase éter-glicólica del producto refinado más agotado en compuesto orgánico hidrófilo, y una fase del extracto acuoso que contiene el agua añadida y el compuesto orgánico hidrófilo adicional; y

(f) separar la fase del extracto acuoso, formada en el paso (e), de la fase éter-glicólica del producto refinado.

35 En otro aspecto, la presente invención está relacionada con los métodos anteriormente descritos en los que el paso (c) se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico hidrófobo seleccionado del grupo consistente en un alcohol que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, una cetona que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, un hidrocarburo clorado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un compuesto aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un éter que tiene de 6 a 19 átomos de carbono y sus mezclas.

40 La Figura 1 es un diagrama de flujo para una realización concreta de la presente invención, como se discute aquí más adelante.

45 El método de la presente invención es útil para la recuperación de valiosos compuestos orgánicos hidrófilos, producidos mediante fermentación o, de otra forma, producidos o utilizados dentro de los procesos de fabricación en los que dichos compuestos orgánicos hidrófilos se deben recuperar en algún punto, la fermentación o el proceso de fabricación, a partir de una solución acuosa diluida. El método de la presente invención es particularmente útil para la recuperación de compuestos orgánicos hidrófilos que son difíciles o imposibles de recuperar directamente mediante destilación, debido a su baja volatilidad con respecto al agua o debido a su inestabilidad térmica a las temperaturas de destilación. Los compuestos orgánicos hidrófilos que se pueden recuperar adecuadamente mediante el método de la presente invención son compuestos seleccionados del grupo consistente en ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, compuestos polihidroxílicos, aminoácidos y amidas. Preferiblemente, los compuestos orgánicos hidrófilos se seleccionan del grupo consistente en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido

- butírico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ascórbico, ácido adípico, ácido succínico, ácido metacrílico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido glicólico, ácido glucárico, ácido itacónico, ácido levulínico, ácido fumárico, ácido málico, ácido aspártico, ácido 3-hidroxi-propiónico, ácido 2,5-furandicarboxílico, glicerina, glucosa, caprolactama, 3-hidroxi-butirilactona, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2,4-butanotriol, xilitol, sorbitol, arabinol, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido metano-sulfónico, y ácido dodecilbenzeno-sulfónico. Más preferiblemente, los compuestos orgánicos hidrófilos se seleccionan del grupo consistente en ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ascórbico, ácido succínico, ácido adípico, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido metano-sulfónico, ácido dodecilbenzeno-sulfónico, glicerina, glucosa, caprolactama, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, y xilitol.
- Los compuestos orgánicos hidrófilos que son recuperables por el método de la presente invención deben exhibir un coeficiente de reparto, valor K, superior a 0,10, preferiblemente superior a 0,5, más preferiblemente superior a 1,0, muy preferiblemente superior a 1,5. El coeficiente de reparto, valor K, se define en términos de coordenadas de Bancroft; es decir, en términos de relaciones de masa ($K = \text{masa del compuesto orgánico hidrófilo por masa de éter glicólico en la fase orgánica, dividida por la masa del compuesto orgánico hidrófilo por masa de agua en la fase acuosa}$). El uso de las coordenadas de Bancroft está descrito en Perry's Chemical Engineers' Handbook (Robbins, L.A. y Cusack, R.W., "Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment" (Operaciones y equipo de extracción líquido-líquido), Sección 15 del Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª edición, R.H. Perry y D.W. Green, editores, McGraw-Hill, Nueva York, 1997). Es deseable expresar el coeficiente de reparto en términos de masa porque haciéndolo así se simplifica el balance de materia y los cálculos de transferencia de masa usados para analizar el comportamiento del proceso, ya que las líneas de operación y de equilibrio tienden a ser lineales en un amplio intervalo de concentración. El coeficiente de reparto para un compuesto orgánico hidrófilo varía para cada éter glicólico individual, y puede ser determinado fácilmente por una persona con una experiencia normal en la técnica, sin una excesiva experimentación.
- Los éteres glicólicos adecuados para extraer compuestos orgánicos hidrófilos en el método de la presente invención se seleccionan del grupo consistente en dipropilenglicol-etil-éter, tripropilenglicol-etil-éter, propilenglicol-isopropil-éter, dipropilenglicol-isopropil-éter, tripropilenglicol-isopropil-éter, propilenglicol-n-propil-éter, dipropilenglicol-n-propil-éter, tripropilenglicol-n-propil-éter, propilenglicol-t-butil-éter, dipropilenglicol-t-butil-éter, tripropilenglicol-t-butil-éter, propilenglicol-n-butil-éter, dipropilenglicol-n-butil-éter, tripropilenglicol-butil-éter, propilenglicol-n-pentil-éter, propilenglicol-n-hexil-éter, butilenglicol-metil-éter, dibutilenglicol-metil-éter, etilenglicol-n-butil-éter, etilenglicol-n-pentil-éter, etilenglicol-n-hexil-éter, etilenglicol-n-heptil-éter, etilenglicol-2-etilhexil-éter, dietilenglicol-n-hexil-éter, propilenglicol-isobutil-éter, dipropilenglicol-isobutil-éter, tripropilenglicol-isobutil-éter, etilenglicol-t-butil-éter, etilenglicol-isobutil-éter, y sus mezclas. Estos éteres glicólicos son bien conocidos en la técnica, y en la bibliografía están descritos diversos métodos para su preparación y puesta en práctica comercialmente.
- Estos éteres glicólicos exhiben solubilidad inversa en agua, de manera que la solubilidad en agua a 100°C es, al menos, un 1 por ciento en peso menor que la solubilidad en agua a -5°C. Este comportamiento de solubilidad inversa se puede atribuir al enlace de hidrógeno. Se sabe que muchos éteres glicólicos exhiben una temperatura crítica inferior de solución (LCST) por debajo de la cual son completamente miscibles con agua. A temperaturas por debajo de la LCST, el éter glicólico es capaz de formar enlaces de hidrógeno con el agua, y esta interacción de atracción conduce a una completa miscibilidad. A temperaturas por encima de la LCST, los enlaces de hidrógeno se alteran por el aumento de la energía térmica y empiezan a dominar las interacciones hidrófobas entre el éter glicólico y el agua. Esto da como resultado una miscibilidad parcial y un descenso en la solubilidad del éter glicólico en agua al aumentar la temperatura (denominada solubilidad inversa). Dependiendo del éter glicólico en particular, la LCST puede ser tan baja como -10°C, o tan alta como 100°C.
- El método de la presente invención implica los siguientes pasos generales: (a) entremezclar una corriente acuosa que contiene un compuesto orgánico hidrófilo con una cantidad suficiente de éter glicólico, a una primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase acuosa del producto refinado y una fase éter-glicólica del extracto, que comprende dicho éter glicólico, agua en cantidad saturada, y una porción del compuesto orgánico hidrófilo (extracción directa); (b) separar la fase éter-glicólica del extracto, formada en el paso (a), de la fase acuosa del producto refinado; (c) calentar la fase éter-glicólica del extracto, obtenida en el paso (b), a una segunda temperatura que es más alta que la primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase del extracto acuoso que contiene una porción del compuesto orgánico hidrófilo y una fase éter-glicólica del producto refinado (reextracción), y (d) separar la fase éter-glicólica del producto refinado, formada en el paso (c), de la fase del extracto acuoso que contiene el compuesto orgánico hidrófilo. Además, se pueden usar pasos adicionales para incrementar la recuperación del compuesto orgánico hidrófilo. En algunas realizaciones, se puede omitir el paso (d) y ser sustituido por los siguientes pasos generalizados: (e) entremezclar una cantidad suficiente de agua con la mezcla formada en el paso (c) para formar una mezcla de una fase éter-glicólica del producto refinado, más agotada en el compuesto orgánico hidrófilo, y una fase del extracto acuoso que contiene el agua añadida y el compuesto orgánico hidrófilo adicional; y (f) separar la fase del extracto acuoso, formada en el paso (e), de la fase éter-glicólica del producto refinado.
- En esta descripción de la invención, el término fase del producto refinado se refiere a una fase líquida en la que el compuesto orgánico hidrófilo se llega a agotar debido a la transferencia de una porción del compuesto orgánico hidrófilo, contenido en la fase, a otra fase líquida. A la otra fase líquida se la denomina fase del extracto. En el

proceso de extracción directa (paso (a)), la fase acuosa es la fase del producto refinado y la fase éter-glicólica es la fase del extracto. En el proceso de reextracción (paso(c)), la fase éter-glicólica es la fase del producto refinado y la fase acuosa es la fase del extracto.

Así, según la presente invención, se extrae un compuesto orgánico hidrófilo a partir de una corriente acuosa que contiene el mismo, mediante un proceso de extracción líquido-líquido que implica una extracción directa a la fase éter-glicólica del extracto realizada a una primera temperatura, donde el valor K es eficaz para la transferencia del soluto deseado a la fase éter-glicólica del extracto. Esto es seguido de una reextracción en agua del compuesto orgánico hidrófilo a partir de la fase éter-glicólica del extracto, realizada a una segunda temperatura donde el valor K es inferior, favoreciendo el reparto del compuesto orgánico hidrófilo en el agua. En ciertos casos, sin embargo, el valor K puede ser el mismo tanto para la extracción directa como para la reextracción. Las condiciones del método de extracción están determinadas por la magnitud del valor K para la extracción directa y su sensibilidad a la temperatura.

Si se desea, el éter glicólico usado en el método de la presente invención se puede recuperar y reciclar en el proceso. La recuperación y el reciclaje del éter glicólico se debe conseguir con pequeñas pérdidas del éter glicólico con el fin de obtener unos buenos resultados económicos del proceso. Tanto la fase acuosa del producto refinado como la fase del extracto acuoso que contienen compuesto orgánico hidrófilo, se llegan a saturar con el éter glicólico durante el proceso de extracción. Habitualmente, la cantidad de éter glicólico disuelto en estas fases acuosas está en el intervalo de 0,5 al 20 por ciento en peso. La cantidad de saturación del éter glicólico varía con el éter glicólico usado en particular, con la temperatura, y con la presencia de otros componentes orgánicos en la solución. Puede ser deseable reducir la concentración del éter glicólico, que queda en las fases acuosas del producto refinado y del extracto acuoso, a niveles por debajo de la concentración de saturación con el fin de minimizar los requisitos del tratamiento de residuos, para cumplir las especificaciones del compuesto orgánico hidrófilo, y para reducir la necesidad de usar cantidades adicionales de éter glicólico como disolvente de reposición. La recuperación del éter glicólico se puede hacer mediante algunos métodos de recuperación conocidos, tales como el arrastre de vapor, la adición de un co-disolvente hidrófobo con el éter glicólico para reducir la solubilidad del éter glicólico en la fase acuosa, y la extracción del éter glicólico, fuera de la fase acuosa, al disolvente orgánico hidrófobo que se recupera más fácilmente a partir de la fase acuosa.

En los casos donde el éter glicólico usado tiene una volatilidad relativa alta, el éter glicólico se puede recuperar de forma conveniente, para volver a reciclarlo al proceso, usando un arrastre de vapor como el método de recuperación.

En casos donde el éter glicólico no es suficientemente hidrófobo y volátil, no es adecuado el método de recuperación del disolvente por arrastre de vapor. En semejante caso, la adición de un disolvente hidrófobo que pueda recuperarse por arrastre de vapor a la fase acuosa que contiene éter glicólico residual, proporciona un método eficaz para recuperar el éter glicólico con el fin de volverlo a reciclar al método. El disolvente hidrófobo extrae de la fase acuosa el éter glicólico residual hacia una segunda fase de disolvente hidrófobo. El disolvente hidrófobo debe tener un valor K razonablemente alto para la recuperación del éter glicólico y debe ser suficientemente hidrófobo y volátil para permitir su posterior retirada del agua mediante arrastre de vapor.

Los disolventes orgánicos hidrófobos que son útiles para la recuperación de éteres glicólicos en el método de la presente invención, se seleccionan del grupo consistente en un alcohol que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, una cetona que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, un hidrocarburo halogenado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un compuesto aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y un éter que tiene de 6 a 19 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos, no limitadores, del disolvente orgánico hidrófobo, útil en el método de la presente invención, son el 1-octanol, 2-etilhexanol, 2-pentanona, 2-nonanona, diisobutilcetona, metil-isobutilcetona, cloruro de metileno, tolueno, diclorobenceno, y di-n-butil-éter y sus mezclas.

La entremezcla del éter glicólico con la corriente acuosa, en el paso (a) del método de la presente invención, se lleva a cabo de forma conveniente a una temperatura entre aproximadamente -5°C y 80°C. La temperatura deberá ser de no más de 20°C, más preferiblemente de no más de 15°C, más alta que la temperatura crítica inferior de solución (LCST). La temperatura usada es dependiente del éter glicólico usado en particular. La temperatura a la cual se lleva a cabo el calentamiento de la fase orgánica líquida en el paso (c) del método de la presente invención, es más alta que la temperatura usada en el paso (a). En general, esta temperatura estará entre 10°C y 120°C, y dependerá también del éter glicólico usado en particular. El método de la presente invención se lleva a cabo de forma ventajosa a presión atmosférica, aunque en ciertos casos se pueden usar presiones más altas y más bajas.

Una persona con una experiencia normal en la técnica puede seleccionar fácilmente la cantidad de éter glicólico y de disolvente orgánico hidrófobo que se puede usar. El éter glicólico se debe usar en cantidad suficiente para extraer una porción deseada del compuesto orgánico hidrófilo a partir de la corriente acuosa de alimentación. Esto se puede determinar fácilmente mediante experimentación. La cantidad de éter glicólico requerida se puede reducir usando métodos conocidos de extracción líquido-líquido, multi-etapas, en contracorriente.

En general, el disolvente orgánico hidrófobo se deberá usar en suficiente cantidad para extraer una porción deseada del éter glicólico disuelto, a partir de la solución acuosa de alimentación. Esto también se puede determinar

fácilmente mediante experimentación, y la cantidad de disolvente orgánico hidrófobo requerida se puede reducir usando métodos conocidos de extracción líquido-líquido, multi-etapas, en contracorriente.

El método de la presente invención se puede llevar a cabo en una operación por cargas o de forma continua, y se puede realizar en cualquier equipo convencional de extracción líquido-líquido de una sola etapa o de etapas múltiples, que incluyen, por ejemplo, una columna de extracción líquido-líquido contracorriente.

Los tipos de equipos de extracción, útiles en la presente invención, son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, un extractor de columna Karr y similares. El proceso de extracción puede implicar además diversos tipos de equipos de destilación y evaporación conocidos para la recuperación de éteres glicólicos de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición, para el aislamiento del compuesto orgánico hidrófilo purificado, o para la recuperación de un disolvente orgánico hidrófobo, si se usa.

En la Figura 1 se ilustra una realización de la presente invención en la que se usan dos extractores de columna Karr, uno para el paso de extracción directa y el otro para el paso de reextracción. Este ejemplo se presenta aquí para ilustrar y clarificar la invención, y no limita la aplicación de la invención en modo alguno.

En el paso de extracción directa, como se ilustra en la Figura 1, se introduce en el extractor 13 de columna Karr de extracción directa, un licor acuoso que contiene el compuesto orgánico hidrófilo de interés, a través de la entrada 31 del licor acuoso situada en la parte de la sección superior del extractor 13 de columna. El licor acuoso forma una fase acuosa del producto refinado que se mueve hacia abajo del extractor de columna y sale, por el fondo, a través de la salida 19 de la columna. El éter glicólico es introducido en el extractor 13 de columna Karr de extracción directa a través de la entrada 22 del éter glicólico de reciclado/reposición situada en la sección inferior del extractor 13 de columna, formando una fase éter-glicólica del extracto que se mueve hacia arriba del extractor 13 de columna y sale por la salida 25 de la fase éter-glicólica del extracto, contracorriente al movimiento de la fase acuosa del producto refinado. Se puede introducir una pequeña cantidad de agua de lavado en el extractor 13 de columna Karr de extracción directa a través de una primera entrada 28 de agua, situada en la sección superior de la columna por encima de la entrada 31 del licor acuoso, para quitar por lavado cualquier impureza, tales como azúcares y similares, de la fase éter-glicólica del extracto que sale de la columna. El agua de lavado llega a ser parte de la fase acuosa del producto refinado. A medida que la fase acuosa del producto refinado se mueve a través del extractor 13 de columna Karr de extracción directa, se transfiere una porción del compuesto orgánico hidrófilo a la fase éter-glicólica del extracto. La fase acuosa del producto refinado que sale por el fondo del extractor 13 de columna contiene éter glicólico en cantidad saturada. La fase éter-glicólica del extracto que sale de la columna por la salida 25 de la fase éter-glicólica del extracto contiene agua en cantidad saturada y una porción del compuesto orgánico hidrófilo que entra en el extractor 13 de columna Karr en el licor acuoso. Este extractor 13 de columna Karr de extracción directa se mantiene a una baja temperatura, a la cual el valor K para el compuesto orgánico hidrófilo es alto, de forma que se reduce la cantidad de éter glicólico necesaria para originar la transferencia de una porción deseada del compuesto orgánico hidrófilo, fuera del licor acuoso, hacia la fase éter-glicólica del extracto. La fase orgánica del extracto que sale del extractor 13 de columna Karr de extracción directa por la salida 25 de la fase éter-glicólica del extracto se introduce en el segundo extractor 34 de columna Karr de reextracción para llevar a cabo la reextracción. Se puede realizar el mismo proceso usando otros tipos de equipos de extracción, que incluyen un conjunto en cascada de mezcladores-sedimentadores que implican, por separado, múltiples etapas de mezcla líquido-líquido y múltiples etapas de separación líquido-líquido. En general, la sección superior del extractor 13 de columna Karr de extracción directa, mostrada en la Figura 1, describe el extremo de la alimentación del proceso de extracción directa, y la sección inferior del extractor 13 de columna Karr de extracción directa, mostrada en la Figura 1, describe el extremo del producto refinado del proceso de extracción directa. La Figura 1 ilustra también el caso en el que la fase éter-glicólica del extracto tiene un peso específico inferior al de la fase acuosa del producto refinado. Este es normalmente el caso, pero en unos pocos casos el peso específico de la fase éter-glicólica del extracto puede ser superior al de la fase acuosa del producto refinado. Una persona entendida en la técnica de la extracción reconocerá cómo la invención ilustrada en la Figura 1 se puede poner en práctica usando otros tipos de equipos de extracción y pesos específicos relativos diferentes.

En el paso de reextracción, como se ilustra en la Figura 1, la fase éter-glicólica del extracto que sale del extractor 13 de columna Karr de extracción directa, por la salida 25 de la fase éter-glicólica del extracto, se introduce en el segundo extractor 34 de columna Karr de reextracción a través de la entrada 37 de la fase éter-glicólica del extracto, situada en la sección del fondo del extractor 34 de columna. El éter glicólico contenido en esta corriente forma una fase éter-glicólica de producto refinado dentro del extractor 34 de columna Karr de reextracción, y sale en la parte de arriba por la salida 40 de la fase éter-glicólica del producto refinado. Se introduce agua limpia en el extractor 34 de columna Karr de reextracción a través de una segunda entrada 43 de agua, situada en la sección superior del extractor 34 de columna. El agua limpia forma una fase de extracto acuoso que se mueve hacia abajo de la columna, contracorriente al movimiento de la fase éter-glicólica del producto refinado y sale por el fondo, a través de la salida 47 de la fase del extracto acuoso. A medida que la fase éter-glicólica del producto refinado se mueve a través de la columna, una porción del compuesto orgánico hidrófilo se transfiere a la fase del extracto acuoso. La fase éter-glicólica del producto refinado que sale de la columna por la salida 40 de la fase éter-glicólica del producto refinado, en la parte de arriba, contiene agua en cantidad saturada. La fase del extracto acuoso que sale de la columna por el fondo, a través de la salida 47 de la fase del extracto acuoso contiene éter glicólico en cantidad saturada y una porción del compuesto orgánico hidrófilo que entra en el extractor 34 de columna Karr de

reextracción en la fase éter-glicólica del extracto producida en el extractor 13 de columna Karr de extracción directa. El extractor 34 de columna Karr de reextracción se mantiene a una temperatura más alta que el extractor 13 de columna Karr de extracción directa. A esta temperatura más alta, el valor K para el compuesto orgánico hidrófilo es inferior, o igual, al valor K en las condiciones de extracción directa, y la cantidad de agua limpia, necesaria para originar la transferencia de una porción deseada del compuesto orgánico hidrófilo a la fase del extracto, acuoso se reduce. Sin embargo, se prefiere que el valor K sea inferior en el paso de reextracción comparado con el paso de extracción directa, ya que esto permite una reducción en la cantidad de agua limpia y un aumento en la concentración del compuesto orgánico hidrófilo en la fase del extracto acuoso. El éter glicólico se recupera a partir de la fase orgánica del compuesto refinado (que sale a través de la salida 40 de la fase éter-glicólica del producto refinado) y se recicla de vuelta al extractor 13 de columna Karr de extracción directa (a través de la entrada 22 del éter glicólico de reciclado/reposición, es decir, se introduce por ello éter glicólico procedente del reciclado y de la reposición, como se sugiere mediante las flechas 23a, para el éter glicólico del reciclado, y las 23b para el éter glicólico de reposición). Se puede realizar el mismo proceso usando otros tipos de equipos de extracción, que incluyen un conjunto en cascada de mezcladores-sedimentadores que implican, por separado, múltiples etapas de mezcla líquido-líquido y múltiples etapas de separación líquido-líquido. En general, la sección inferior del extractor 34 de columna Karr de reextracción, mostrada en la Figura 1, describe el extremo de la alimentación del proceso de reextracción, y la sección superior del extractor 34 de columna Karr de reextracción, mostrada en la Figura 1, describe el extremo del producto refinado del proceso de reextracción. La Figura 1 ilustra también el caso en el que la fase éter-glicólica del producto refinado tiene un peso específico inferior al de la fase del extracto acuoso. Este es normalmente el caso, pero, en unos pocos casos, el peso específico de la fase éter-glicólica del producto refinado puede ser superior al de la fase del extracto acuoso. Una persona entendida en la técnica de la extracción reconocerá cómo la invención ilustrada en la Figura 1 se puede poner en práctica usando otros tipos de equipos de extracción y pesos específicos relativos diferentes.

Si se desea, en el método de la presente invención se puede usar un equipo adicional, como por ejemplo un equipo adicional de extracción, destilación o evaporación, para purgar las impurezas de la fase éter-glicólica del producto refinado, antes de reciclarlo, de vuelta, al paso de extracción directa, con el fin de aislar el compuesto orgánico hidrófilo de la fase del extracto acuoso, para la recuperación del éter glicólico disuelto a partir de la fase acuosa del producto refinado y de la fase del extracto acuoso, y para la recuperación y el reciclado del disolvente hidrófobo, cuando se usa. Este equipo adicional, y su uso en los métodos de extracción líquido-líquido, son bien conocidos en la técnica. Una persona con una experiencia normal en la técnica usará este equipo adicional, o una combinación de ellos, en el método de la presente invención, de una manera conocida de uso de tales equipos en los métodos convencionales de extracción líquido-líquido. El uso de tales equipos adicionales, o una combinación de ellos, depende de muchos factores, tales como, por ejemplo, la naturaleza del compuesto orgánico hidrófilo, la naturaleza de otros compuestos presentes en la alimentación acuosa, la naturaleza del éter glicólico usado, el uso del disolvente orgánico hidrófobo, los costes asociados con el uso de éter glicólico y/o disolvente hidrófobo, los costes asociados con el uso de un equipo adicional, y la economía global del proceso completo.

En algunos casos, la fase éter-glicólica del extracto que comprende el éter glicólico y el compuesto orgánico hidrófilo se puede introducir directamente en el equipo de destilación o de evaporación, evitando el paso de reextracción. Esto no siempre es práctico; sin embargo, debido a la inestabilidad del compuesto orgánico hidrófilo en las condiciones de destilación, o debido a los altos costes asociados con el equipo requerido que puede incluir artículos caros tales como un equipo de vacío y evaporadores de película. Cuando es factible, el éter glicólico separado de esta manera es reciclado de vuelta al paso de extracción directa.

El éter glicólico disuelto en la fase acuosa del producto refinado que sale del paso de extracción directa, y el éter glicólico disuelto en la fase del extracto acuoso que sale del paso de reextracción, se puede recuperar usando métodos conocidos, tales como, por ejemplo, el arrastre de vapor o la destilación, o la extracción con un disolvente orgánico hidrófobo y combinado con el éter glicólico recuperado a partir de la fase orgánica de producto refinado para su reciclado de vuelta al proceso. La eficacia de los diversos métodos de recuperación depende de la naturaleza del éter glicólico disuelto en la fase acuosa, en particular de la volatilidad relativa del éter glicólico respecto al agua y del coeficiente de reparto para la extracción del éter glicólico desde la fase acuosa a la fase orgánica del disolvente hidrófobo. Si se usa un disolvente orgánico hidrófobo, deberá ser uno para el cual la cantidad de saturación disuelta en la fase acuosa se pueda retirar mediante arrastre de vapor.

El propósito de usar en la invención un disolvente orgánico hidrófobo puede ser doble. En un caso, el disolvente orgánico hidrófobo se puede usar para extraer el éter glicólico disuelto de las fases acuosas del producto refinado o del extracto, como se describió anteriormente. En otro caso, se puede usar en el paso (c) para disminuir el coeficiente de reparto, valor K, para el compuesto hidrófilo. En un método de la presente invención en el que se usa un disolvente orgánico hidrófobo en el paso (c), la fase orgánica del producto refinado que comprende el éter glicólico y el disolvente orgánico hidrófobo que sale de la parte superior del paso de reextracción, es introducida en el equipo de destilación en el que el éter glicólico se separa del disolvente orgánico hidrófobo. El éter glicólico separado se puede reciclar de vuelta al proceso.

Todas las partes, porcentajes y relaciones aquí descritas están en peso a menos que se indique otra cosa.

La invención se clarificará tomando en consideración los siguientes ejemplos que pretenden ser netamente representativos de la presente invención.

Ejemplos

5 Se realizaron experimentos de solubilidad en un aparato de vidrio con camisa exterior, equipado con una vaina protectora para medidores de temperatura, un agitador de vidrio accionado a motor, con placas difusoras cortas, un condensador enfriado con agua, una abertura superior para la toma de muestras y una espita en el fondo. Se ajustó la temperatura del aparato haciendo circular una solución de propilenglicol/agua 50/50 a través de la camisa exterior con un Brinkmann Lauda RM6 Heating/Cooling Circulator (Equipo de circulación con calentamiento/enfriamiento) unido al aparato con mangueras. Estos experimentos están preparados y dispuestos para que se realicen en el intervalo de temperatura de -15°C a 100°C, aunque la mayoría se realizaron en el intervalo de 0°C a 5°C.

Ejemplo 1

15 En el aparato, a través de la abertura para muestras, se ponen aproximadamente 50,0 g de dipropilenglicol-n-butil-éter (DPnB) y aproximadamente 50,0 g de una solución acuosa de ácido láctico al 10 por ciento. La abertura para muestras se tapó con un tapón de vidrio. Se abrió el circuito de agua que va al condensador, se puso en marcha el agitador y se ajustó para que agitara la mezcla a 800 rpm. Se conectó el equipo de circulación y se ajustó a 0°C. Se agitó continuamente la mezcla hasta que alcanzó el valor prefijado, y durante diez minutos después de que se hubo alcanzado el valor prefijado. Se desconectó el agitador y se dejó que la mezcla se separase en dos capas claras antes de recoger las muestras. Una vez que se hubieron recogido las muestras, se volvió a ajustar el equipo de circulación a 95°C donde se tomó un nuevo conjunto de muestras.

20 A cada temperatura, se tomaron cuatro muestras (dos de la capa superior y dos de la capa del fondo). Las muestras de la capa del fondo se recogieron a través de la espita del fondo. Las muestras de la capa superior se tomaron a través de la abertura para muestras que hay en la tapa, usando una jeringa desechable con una aguja larga. Las muestras para análisis por cromatografía de gases (GC) se pusieron en viales dram-4 tarados, y se pesaron. Las muestras para valoración se pusieron en vasijas desechables de valoración, de 100 ml, y se pesaron. Aproximadamente, se recogieron 0,5 g para los análisis de GC, y aproximadamente 1,0 g para los análisis de valoración.

30 Las concentraciones de ácido se determinaron mediante autovaloración con KOH 0,5M. Se determinaron las concentraciones de agua y de éter glicólico mediante GC con una columna Zebron ZB-1. Las muestras se diluyeron 5 veces con THF, el patrón interno. Los coeficientes de reparto, valor K, para la extracción directa y para la reextracción del ácido láctico se calcularon de los datos generados a partir de las muestras y se encontró que eran 1,2 y 0,47, respectivamente (véase la Tabla 1).

Ejemplo 2

35 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido cítrico al 10 por ciento, con etilenglicol-n-hexil-éter (Ehex), usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

40 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido cítrico al 10 por ciento, con propilenglicol-n-propil-éter (PnP), usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido acético al 10 por ciento, con DPnB, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

45 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de glicerina al 10 por ciento, con DPnB, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido adípico al 2 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

50 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido succínico al 5 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido ascórbico al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

- 5 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de 1,3-propanodiol al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de glucosa al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

- 10 Ejemplo 11

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido cítrico al 10 por ciento (con glucosa presente al 1 por ciento), con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12 (no es un ejemplo de la invención)

- 15 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido L-glutámico al 0,4 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido itaónico al 8 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

- 20 Ejemplo 14

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido levulínico al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

- 25 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido levulínico al 10 por ciento, con PnB, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 16

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de ácido málico al 9 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 17

- 30 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de 1,2,4-butanotriol al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 18

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de D-sorbitol al 10 por ciento, con PnP, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los coeficientes de reparto se muestran en la Tabla 1.

- 35

Tabla 1. Coeficientes de reparto de extracción directa y de reextracción.

Ejemplo	Éter glicólico	Compuesto orgánico hidrófilo	Extracción directa		Reextracción	
			Temperatura (°C)	Coefficiente de reparto (K)	Temperatura (°C)	Coefficiente de reparto (K)
1	DPnB	Ácido láctico*	0	1,2	95	0,47
2	Ehex	Ácido cítrico*	5	0,82	80	0,23
3	PnP	Ácido cítrico*	45	1,3	95	0,44
4	DPnB	Ácido acético	0	1,79	80	0,76
5	DPnB	Glicerina*	0	1,1	80	1,1
6	PnP	Ácido adípico**	40	2,9	80	2,8
7	PnP	Ácido succínico***	40	1,5	80	1,2
8	PnP	Ácido ascórbico*	50	0,5	80	0,3
9	PnP	1,3-propanodiol*	55	1,0	80	0,7
10	PnP	Glucosa*	20	0,14	80	0,04
11	PnP	Ácido cítrico#	45	1,0	80	0,5
12	PnP	Ácido L-glutámico####	40	0,2	85	0,5
13	PnP	Ácido itacónico###	45	2,2	80	2,0
14	PnP	Ácido levulínico*	50	1,6	85	1,1
15	PnB	Ácido levulínico*	0	1,4	80	1,2
16	PnP	Ácido málico#	45	1,0	85	0,5
17	PnP	1,2,4-butanotriol*	40	1,1	85	0,7
18	PnP	D-sorbitol*	40	0,18	85	0,16

* Solución acuosa al 10%
** Solución acuosa al 2%
*** Solución acuosa al 5%
Solución acuosa al 0,4% (no es ejemplo de la invención)
Solución acuosa al 8 – 9%
Solución acuosa al 10%, en presencia de glucosa al 1%

Los coeficientes de reparto para la extracción de PnP de la solución acuosa usando diversos disolventes orgánicos hidrófobos se obtuvieron en los ejemplos 19-31. Hay ejemplos para la recuperación de un éter glicólico a partir de una fase acuosa usando un disolvente hidrófobo.

5 Ejemplo 19

Se pusieron en el aparato, a través de la abertura para muestras, aproximadamente 40,0 g de 2-etilhexanol y aproximadamente 40,0 g de una solución acuosa de PnP al 10 por ciento. La abertura para muestras se tapó con un tapón de vidrio. Se abrió el circuito de agua que va al condensador, y se puso en marcha el agitador y se ajustó para que agitara la mezcla a 800 rpm. Se conectó el equipo de circulación y se ajustó a 40°C. Se agitó continuamente la mezcla hasta que alcanzó el valor prefijado, y durante diez minutos después de que se hubo alcanzado el valor prefijado. Se desconectó el agitador y se dejó que la mezcla se separase en dos capas claras antes de recoger las muestras. Una vez que se hubieron recogido las muestras, se volvió a ajustar el equipo de circulación a 60°C, 80°C, y 95°C, donde se tomó un nuevo conjunto de muestras a cada temperatura.

A cada temperatura, se tomaron dos muestras (una de la capa superior y una de la capa del fondo). Las muestras del fondo se recogieron a través de la espita del fondo. Las muestras de la capa superior se tomaron a través de la abertura para muestras que hay en la tapa, usando una jeringa desechable con una aguja larga. Se tomaron las muestras para análisis por cromatografía de gases (GC) y se pusieron en viales dram-4 tarados, y se pesaron. Se recogieron aproximadamente 0,5 g para los análisis de GC.

ES 2 381 905 T3

5 Las concentraciones de agua, de éter glicólico, y de disolvente orgánico se determinaron por GC con una columna Zebtron ZB-1. Las muestras se diluyeron 5 veces con tetrahidrofurano (THF), el patrón interno. Los coeficientes de reparto, valor K, a cada temperatura, se calcularon de los datos generados a partir de las muestras y se encontró que eran K = 12,7 a 40°C, K = 23,0 a 60°C, K = 35,7 a 80°C, y K = 42,7 a 95°C. El coeficiente de reparto a 95°C se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 20

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con 1-octanol, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 21

10 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con 2-pentanona, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 22

15 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con metil-isobutil-cetona (MIBK), usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 23

20 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con 2-nonanona, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 24

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con di-isobutil-cetona (DIBK), usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

25 Ejemplo 25

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con cloruro de metileno, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 26

30 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con terc-butil-metil-éter (MTBE), usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 27

35 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con tolueno, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 28

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con diclorobenceno, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

40 Ejemplo 29

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con n-butil-éter, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 30

45 Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con ciclohexano, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 31

Se obtuvieron los coeficientes de reparto para una solución acuosa de PnP al 10 por ciento, con queroseno, usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. El coeficiente máximo de reparto obtenido se muestra en la Tabla 2.

5

Tabla 2. Coeficiente máximo de reparto para la transferencia de PnP desde una solución acuosa de PnP al 10% en diversos disolventes orgánicos hidrófobos.

Ejemplo	Disolvente orgánico hidrófobo	Temperatura (°C)	Coeficiente de reparto (K)
19	2-etilhexanol	95	42,7
20	1-octanol	95	22,9
21	2-pentanona	85	21,1
22	MIBK	95	17,3
23	2-nonanona	95	12,8
24	DIBK	95	12,2
25	Cloruro de metileno	35	11,1
26	MTBE	45	10,2
27	Tolueno	95	9,8
28	Diclorobenceno	95	7,2
29	n-butil-éter	95	6,7
30	Ciclohexano	67	4,0
31	Queroseno	95	3,3

Ejemplo 32

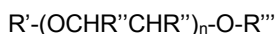
Este es un ejemplo para la recuperación de un éter glicólico del agua, en presencia del compuesto orgánico hidrófilo. Los coeficientes de reparto se obtuvieron para el PnP y el ácido cítrico en presencia del mismo, usando 2-etilhexanol y el procedimiento descrito en el Ejemplo 19. La carga acuosa consistía en PnP al 10 por ciento y ácido cítrico al 10 por ciento. A 95°C, el PnP tenía un coeficiente de reparto $K = 19,4$, y el ácido cítrico tenía un coeficiente de reparto $K = 0,03$. Estos resultados muestran que el éter glicólico se puede recuperar eficazmente mediante el disolvente orgánico hidrófobo sin mucha pérdida del compuesto orgánico hidrófilo.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de separación de un compuesto orgánico hidrófilo de un licor acuoso, en el que el compuesto orgánico hidrófilo se selecciona de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, compuestos polihidroxílicos, aminoácidos y amidas; método que comprende los pasos de:

- 5 (a) entremezclar una cantidad suficiente de un éter glicólico con el licor acuoso, a una primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase acuosa del producto refinado y una fase éter-glicólica del extracto que comprende dicho éter glicólico, agua en cantidad saturada, y una porción del compuesto orgánico hidrófilo, teniendo el éter glicólico la fórmula



10 en la que

R' es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono;

R'' es, independientemente en cada caso, hidrógeno, metilo o etilo;

R''' es hidrógeno, y

n es un número entre 1 y 4;

15 y en el que el éter glicólico tiene una solubilidad inversa en agua, y el coeficiente de reparto, valor K, para el compuesto orgánico hidrófilo es superior a 0,1;

(b) separar la fase éter-glicólica del extracto, formada en el paso (a), de la fase acuosa del producto refinado;

(c) calentar la fase éter-glicólica del extracto, obtenida en el paso (b), a una segunda temperatura que sea más alta que la primera temperatura, para formar una suspensión que comprende una fase del extracto acuoso que contiene una porción del compuesto orgánico hidrófilo y una fase éter-glicólica del producto refinado; y

(d) separar la fase éter-glicólica del producto refinado, formada en el paso (c), de la fase del extracto acuoso;

en el que la entremezcla del éter glicólico con el licor acuoso en el paso (a) se lleva a cabo a una temperatura que está a no más de 20°C por encima de la temperatura crítica inferior de solución (LCST), y en el que el valor K del coeficiente de reparto en el paso (a) es igual, o superior, al valor K del coeficiente de reparto en el paso (c).

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que el paso (c) se realiza en presencia de un disolvente orgánico hidrófobo seleccionado del grupo consistente en un alcohol que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, una cetona que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, un hidrocarburo clorado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un compuesto aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un éter que tiene de 6 a 19 átomos de carbono y sus mezclas.

30 3. El método de la reivindicación 1, o la reivindicación 2, en el que el paso (d) es sustituido por los siguientes pasos:

(e) entremezclar suficiente cantidad de agua con la mezcla formada en el paso (c) para formar una mezcla de una fase éter-glicólica del producto refinado, más agotado en compuesto orgánico hidrófilo, y una fase del extracto acuoso que contiene el agua añadida y el compuesto orgánico hidrófilo adicional; y

(f) separar la fase del extracto acuoso, formada en el paso (e), de la fase éter-glicólica del producto refinado.

35 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los pasos del entremezclado y la separación de fases se realiza en un equipo de extracción multietapas en contracorriente.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fase acuosa del producto refinado, separada en el paso (b), o la fase del extracto acuoso, separada en el paso (d), se ponen en contacto además con un disolvente orgánico hidrófobo, o sus mezclas, para recuperar el éter glicólico residual.

40 6. El método de la reivindicación 5, en el que la fase del extracto acuoso, separada en el paso (f), se pone en contacto además con un disolvente orgánico hidrófobo, o sus mezclas, para recuperar el éter glicólico residual.

45 7. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto orgánico hidrófilo se selecciona de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ascórbico, ácido adipico, ácido succínico, ácido metacrílico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido glicólico, glicerina, glucosa, caprolactama, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, xilitol, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico.

8. El método de la reivindicación 2, reivindicación 5 o reivindicación 6, en el que el disolvente orgánico hidrófobo se selecciona de 1-octanol, 2-etilhexanol, 2-pentanona, 2-nonanona, diisobutilcetona, metilisobutilcetona, cloruro de metileno, tolueno, diclorobenceno, y di-n-butil-éter y sus mezclas.

5 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el éter glicólico se selecciona de
dipropilenglicol-etil-éter, tripropilenglicol-etil-éter, propilenglicol-isopropil-éter, dipropilenglicol-isopropil-éter,
tripropilenglicol-isopropil-éter, propilenglicol-n-propil-éter, dipropilenglicol-n-propil-éter, tripropilenglicol-n-propil-éter,
propilenglicol-t-butil-éter, dipropilenglicol-t-butil-éter, tripropilenglicol-t-butil-éter, propilenglicol-n-butil-éter,
dipropilenglicol-n-butil-éter, tripropilenglicol-butil-éter, propilenglicol-n-pentil-éter, propilenglicol-n-hexil-éter,
10 butilenglicol-metil-éter, dibutilenglicol-metil-éter, etilenglicol-n-butil-éter, etilenglicol-n-pentil-éter, etilenglicol-n-hexil-
éter, etilenglicol-n-heptil-éter, etilenglicol-2-etilhexil-éter, dietilenglicol-n-hexil-éter, propilenglicol-isobutil-éter,
dipropilenglicol-isobutil-éter, tripropilenglicol-isobutil-éter, etilenglicol-t-butil-éter, y etilenglicol-isobutil-éter, y sus
mezclas.

FIGURA 1

