



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 009**

51 Int. Cl.:
C07C 41/58 (2006.01)
C07C 43/303 (2006.01)
C07C 45/80 (2006.01)
C07C 47/198 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04742769 .5**
86 Fecha de presentación : **18.05.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1625108**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.2006**

54 Título: **Separación de un diacetal de glioxal por extracción líquido-líquido a contracorriente.**

30 Prioridad: **22.05.2003 FR 03 06168**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es:
Clariant Specialty Fine Chemicals (France)
70 avenue du Général de Gaulle
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Simon, Olivier;**
Bleger, François y
Schouteeten, Alain

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 302 009 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).

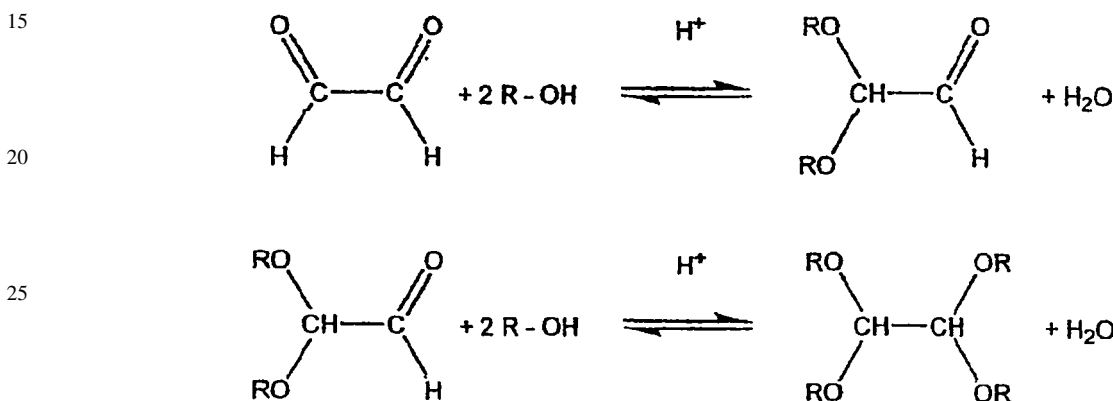
DESCRIPCIÓN

Separación de un diacetal de glicoxal por extracción líquido-líquido a contracorriente.

5 La invención se refiere a un procedimiento de separación de un diacetal de glicoxal a partir de una mezcla bruta que comprende dicho diacetal, así como un monoacetal de glicoxal y agua, por extracción líquido-líquido a contracorriente.

Los acetales de glicoxal son sintones interesantes para la síntesis orgánica (solicitud WO-A-02/42524), y se les puede utilizar como aditivos (solicitudes EP-A-0 855 436, EP-A-0 512 501).

10 El método más extendido de preparación de diacetales de glicoxal es la acetilación de glicoxal por medio de un monoalcohol R-OH, con una catálisis ácida según el esquema siguiente:



Esta reacción es equilibrada y conduce a una mezcla que contiene glicoxal, alcohol R-OH, agua, monoacetal de glicoxal, y diacetal de glicoxal.

35 La reacción de acetilación es una reacción compleja, en el curso de la cual se forman numerosos oligómeros y/o productos secundarios cíclicos, además de monoacetal y diacetal (véase, por ejemplo, J.M. Kliegman *et al.*, en *J. Org. Chem.* Vol. 38 (1973), págs. 556-560; A. Stambouli *et al.*, *Bull. Soc. Chimique France* (1983) II, págs. 33-44).

40 Según la técnica anterior, los procedimientos de fabricación de diacetales de glicoxal presentan el inconveniente de un bajo rendimiento en diacetal, es decir, en 1,1,2,2-tetraalcoxietano, tal como se describe, por ejemplo, en la patente US 2 360 959 (38% para tetrametoxietano), o requieren la eliminación del agua de reacción mediante el uso de un disolvente azeotrópico (por ejemplo, en la patente GB 559 362), lo que entraña costes energéticos y técnicos importantes.

45 La solicitud EP 1 300 383 describe un procedimiento de preparación de diacetales de glicoxal por la reacción de glicoxal acuoso de 40 a 75% en peso con alcoholes monovalentes, en la que no es necesario separar por destilación el agua formada durante la reacción de acetilación.

50 La reacción de acetilación de glicoxal con un alcohol se describe, en especial, en las patentes EP 0 607 772 y 0 847 976. En la solicitud EP 0 847 976, la purificación del diacetal de glicoxal coproducido en la reacción se efectúa por una primera destilación del exceso de alcohol, seguida de una destilación de un azeótropo que contiene agua y el diacetal de glicoxal, que requiere la adición de agua y, finalmente, la destilación azeotrópica del agua con un tercer disolvente azeotrópico, y la recuperación del diacetal de glicoxal anhidro en la base de la columna de destilación.

55 Sin embargo, los procedimientos descritos en la técnica anterior no permiten llevar a cabo de forma sencilla y cuantitativa la etapa de separación del diacetal de glicoxal a partir de la mezcla de reacción que lo contiene, así como los restantes reactivos de la reacción de acetilación, a saber, principalmente el glicoxal, el monoacetal de glicoxal, el alcohol, y el agua.

60 Por lo tanto, el problema técnico que se debe resolver consiste en separar selectivamente el diacetal de glicoxal de la mezcla obtenida tras la realización de la reacción de acetilación, de modo que se obtenga dicho diacetal como un rendimiento elevado, y todo estos por medio de un procedimiento que se pueda llevar a cabo de forma tanto discontinua como continua, con el fin de optimizar los costes de producción.

65 Se ha encontrado ahora que es posible efectuar una separación de este tipo mediante una extracción líquido-líquido selectiva a contracorriente del diacetal de glicoxal, a partir de la mezcla obtenida tras la realización de la reacción de acetilación y la eliminación del exceso de alcohol, que se denomina, en lo sucesivo, "mezcla bruta", con ayuda de un disolvente de extracción inmiscible con el medio de reacción.

ES 2 302 009 T3

De manera ventajosa, este procedimiento de separación permite obtener diacetal de glioxal con un rendimiento semi-cuantitativo y, en especial, recuperar al menos 95%, incluso al menos 98% de la cantidad de diacetal de glioxal presente en la mezcla bruta.

5 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de separación de un diacetal de glioxal de la fórmula (I)



15 en la cual R significa un grupo alquilo-(C₁-C₄) lineal o ramificado, a partir de una mezcla acuosa que contiene dicho diacetal de glioxal, así como un monoacetal de glioxal de la fórmula (II)



30 en la cual R es como se ha definido anteriormente, por medio de al menos una etapa de extracción líquido-líquido a contracorriente de dicho diacetal de glioxal, con la ayuda de un disolvente inmiscible en el medio de reacción, seleccionado de éteres, alcanos y hidrocarburos aromáticos, con el fin de obtener, por una parte, una fase ligera que contiene dicho diacetal de glioxal y, por otra parte, una fase pesada que comprende los restantes componentes de la mezcla bruta.

35 Por “disolvente inmiscible en el medio de reacción” se entiende un disolvente que no forma una mezcla homogénea con el medio de reacción.

Como consecuencia de la descripción, se entiende que el monoacetal de glioxal de la fórmula (II) anterior puede existir, igualmente, en su forma hidratada de la fórmula siguiente:



50 Por “grupo alquilo-(C₁-C₄) lineal o ramificado” se entiende, en particular, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo.

La mezcla bruta a partir de la que se separará el diacetal de glioxal de la fórmula (I) comprende, de modo mayoritario, dicho diacetal, un monoacetal de fórmula (II), y agua.

55 Según un aspecto preferido del procedimiento, el sustituyente R en las fórmulas (I) y (II) anteriores representa un grupo alquilo-(C₁-C₂) y, en especial, el grupo metilo.

Cuando R significa metilo, el diacetal de glioxal de la fórmula (I) es tetrametoxi 1,1,2,2-etano (TME), y el monoacetal de la fórmula (II) es dimetoxietanal (DME).

60 En este caso, la mezcla bruta comprende, especialmente, en porcentajes en masa 25 a 60% de TME, 7 a 35% de DME, y 20 a 50% de agua. Dicha mezcla puede comprender, asimismo, en porcentajes en masa, 0 a 15% de glioxal, 0 a 10% de metanol, y 0 a 5% de impurezas. Las impurezas están formadas, esencialmente, por etilenglicol, acetaldehído o productos secundarios de la reacción de acetilación tales como acetales cíclicos, oligómeros de glioxal, oligómeros de DME, etc.

65 La elección del disolvente de extracción es un aspecto clave del procedimiento.

ES 2 302 009 T3

De hecho, y de forma sorprendente, se ha constatado que el diacetal de glioxal y, en especial, TME, muestra un comportamiento de partición muy diferente del monoacetal de glioxal correspondiente (a saber, DME en el caso de TME) con respecto al disolvente, cuando los dos compuestos anteriormente citados se encuentran en fase acuosa. Adicionalmente, la partición del diacetal de glioxal y, en particular, de TME, en relación con el disolvente es muy diferente cuando se halla solo en fase acuosa y cuando está mezclado con el monoacetal de glioxal correspondiente (a saber, DME en el caso de TME).

Preferentemente, dicho disolvente se selecciona entre los éteres, los alcanos y los hidrocarburos aromáticos.

A modo de ejemplo, se pueden citar el éter diisopropílico, el metil terc-butil éter (MTBE), el teramil metil éter (TAME), n-hexano, metilciclohexano, y xileno.

Disolventes especialmente convenientes para los fines de la invención son ciclohexano, n-heptano, y tolueno.

La etapa de extracción líquido-líquido a contracorriente se puede llevar a cabo con la ayuda de una o múltiples columnas de extracción, en serie o en paralelo, tales como las que se describen, especialmente, en las obras de referencia "*Perry's Chemical Engineers' Handbook*", 7ª edición, McGraw Hill Ed., año 1997, Capítulo 15, págs. 15-28 a 15-31.

Preferentemente, se utilizará una combinación de múltiples mezcladores-decantadores. Por ejemplo, en la categoría de extractores que funcionan por gravedad, sin agitación mecánica, se puede utilizar una columna de pulverización, una columna de guarnición, o una columna de platos perforados. Entre los extractores que funcionan por gravedad con agitación mecánica, se puede utilizar, por ejemplo, una columna con agitador de giro o una columna pulsada.

Igualmente, se puede utilizar un extractor centrífugo.

Para los fines de la invención, se usará preferentemente una columna con agitador de giro.

De acuerdo con el procedimiento de separación según la invención, la mezcla bruta se introduce en la columna de extracción líquido-líquido, y se extrae con ayuda de un flujo a contracorriente de disolvente de extracción.

La fase ligera que contiene el diacetal de glioxal de la fórmula (I) y el disolvente de extracción se recogen en la cabeza de la columna. De manera conveniente, esta fase ligera contiene al menos 95%, preferentemente al menos 98% de la cantidad de diacetal de glioxal de la fórmula (I) presente inicialmente en la mezcla bruta, y menos de 10%, preferentemente menos de 1% de la cantidad de monoacetal de glioxal de la fórmula (II) presente inicialmente en la mezcla bruta.

Con este objetivo, la cantidad de disolvente está adaptada, preferentemente, para extraer al menos 95% de diacetal de glioxal de la fórmula (I), manteniéndose mínima. Preferentemente, se usará una relación en masa de disolvente/mezcla bruta

comprendida entre 0,3/1 y 5/1, en donde la cantidad óptima de disolvente está adaptada en función del disolvente y del equipo utilizados.

La extracción se lleva a cabo a una temperatura menor, igual o mayor que la temperatura ambiente, siendo menor que la temperatura de ebullición del disolvente. Preferentemente, la extracción se lleva a cabo a una temperatura de 10°C a 60°C, preferentemente a temperatura ambiente.

La fase ligera obtenida al final de la extracción se somete a una separación, por ejemplo, por destilación a presión reducida, a cuyo término se recupera, por una parte, dicho diacetal de glioxal y, por otra, el disolvente de extracción que se puede reciclar en la etapa de extracción líquido-líquido.

Preferentemente, esta destilación se lleva a cabo bajo presión reducida, en especial a una presión de 200 a 300 mbar. La temperatura de la base de destilación es, preferentemente, menor o igual a 120°C.

La fase pesada, que contiene principalmente agua y monoacetal de glioxal, se recoge en la base de la columna y se concentra por evaporación, al final de la cual se recupera el monoacetal de glioxal, el glioxal residual y el diacetal de glioxal residual, con el fin de reciclarlos.

La mezcla bruta se obtiene al final de la reacción de acetilación anteriormente representada.

Preferentemente, se usará un glioxal acuoso con una concentración comprendida entre 40 y 75% en peso, preferentemente 60 a 70% en peso, que se obtiene por concentración bajo presión reducida de glioxal acuoso comercial, cuya concentración es, por lo general, del orden de 40%. Preferentemente, el glioxal acuoso se concentrará inmediatamente antes de su uso.

Las condiciones experimentales para la concentración de glioxal, así como el equipo son conocidos por el experto en la técnica y, a modo de ejemplo, se puede citar la solicitud EP-A-13000383, o R.K. Shah y A.C. Mueller, *Heat Exchange*, Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 6ª edición en CD ROM, Wiley CH.

ES 2 302 009 T3

La relación molar alcohol R-OH/glioxal estará comprendida, preferentemente, entre 10/1 y 50/1, preferentemente 10/1 a 30/1 y, en especial, 15/1.

Preferentemente, se usarán alcoholes miscibles en agua tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. La mezcla bruta que comprende TME y DME se obtiene por acetilación del glioxal con metanol.

Como catalizadores ácidos, se pueden usar tanto ácidos de Lewis como ácidos de Brönstedt. Como catalizadores, se pueden usar aquéllos que se disuelven de forma homogénea en la mezcla tales como, por ejemplo, ácidos sulfúricos o ácidos sulfónicos orgánicos tales como el ácido metanosulfónico o p-toluenosulfónico. Igualmente, se pueden utilizar catalizadores heterogéneos tales como, por ejemplo, sulfato de zirconio, así como intercambiadores iónicos fuertemente ácidos, en particular, sulfónicos. Las resinas intercambiadoras de iones comercializadas bajo las marcas Lewatit[®], BayKat[®] (Bayer, AG, Leverkusen), Amberlite[®] y Amberlyst[®] (Rohm y Haas), así como Dowex[®] (Dow Chemicals) son ejemplos de intercambiadores iónicos apropiados. Las resinas Lewatit[®] S 100, Lewatit[®]K 2431, Lewatit[®]K 2621, Lewatit[®]K 2629, BayKat[®]K 2611, Amberlyst[®]15, Amberlyst[®]35 y Dowex[®]50 son intercambiadores fuertemente ácidos que están disponibles también en el comercio.

De manera conveniente, se puede utilizar un catalizador heterogéneo en forma de lecho catalítico fijo, a través del cual se introduce la mezcla líquida que comprende el alcohol y el glioxal acuoso. La mezcla líquida puede atravesar una o múltiples veces el lecho catalítico fijo, hasta obtener el tiempo de contacto o de permanencia deseado.

La temperatura utilizada para la acetilación se sitúa, en principio, por encima de la temperatura ambiente y, preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60°C hasta 140°C, preferentemente 80°C hasta 130°C y, de forma más preferida, de 100°C a 130°C. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una presión mayor o igual a la presión atmosférica, preferentemente a una presión mayor o igual a la presión atmosférica y menor o igual a 15 bar.

La reacción del glioxal con el alcohol se efectúa hasta alcanzar aproximadamente un estado de equilibrio, es decir, hasta el momento en que la concentración en diacetal en el medio de reacción se estabiliza en al menos 70%, preferentemente en al menos 80%, más preferentemente en al menos 90% y, de forma todavía más preferida, en al menos 95% de la concentración en equilibrio.

De acuerdo con un aspecto ventajoso del procedimiento según la invención, la mezcla bruta se obtiene al final de una reacción de acetilación efectuada durante un período menor o igual a 1 h, preferentemente menor o igual a 40 min y, de forma particular, menor o igual a 20 min.

Después de haberse alcanzado el equilibrio de reacción, la mezcla de reacción se neutraliza y, seguidamente, se destila, preferentemente a presión atmosférica, con una temperatura en la base menor que 110°C, para eliminar el exceso de alcohol, que se recicla a nivel de la columna de acetilación.

Según un aspecto ventajoso de la invención, la reacción de acetilación, la etapa de extracción líquido-líquido, y la recuperación de los diferentes constituyentes de la mezcla bruta se pueden realizar en modo continuo. En tal caso, se reciclan el glioxal, el monoacetal de glioxal, el alcohol R-OH, y el disolvente de extracción.

A tal fin, el glioxal y el monoacetal de glioxal resultantes de la concentración de la fase pesada se reintroducen en el circuito de alimentación de la columna en la que lleva a cabo la acetilación. De manera alternativa, la fase acuosa pesada, antes de la concentración, puede alimentar directamente al evaporador que produce la concentración del glioxal.

El disolvente de extracción resultante de la separación de la fase ligera, en especial por destilación, se recupera convenientemente en su casi totalidad, y se reintroduce en la alimentación de la columna de extracción líquido-líquido.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

En una columna R1, equipada con doble cubierta, de 12 cm de diámetro interno y de 130 cm de altura, termostata a 68°C +/- 2°C por medio de la circulación de agua caliente en la cubierta exterior, y que contiene 13 l de resina intercambiadora de cationes en grupos sulfónicos en forma ácida, y con una capacidad de intercambio de 3 +/- 2 eq/l, se hacen circular, a presión atmosférica y a velocidad constante, 785 g/h de una mezcla que contiene en proporciones de masa 88% de metanol, 8% de glioxal, y 4% de agua, obtenida por la adición de 686 g/h de metanol a 89 g/h de glioxal al 70% en solución acuosa.

A la salida de la columna, la solución de reacción neutralizada, que contiene en peso 74% de metanol, 13% de TME, 8% de agua, 4,5% de DME y menos de 0,5% de glioxal no transferido, se destila de forma continua bajo presión atmosférica en una columna C1 de 20 etapas teóricas (DN50), con una tasa de reflujo de 2/1, para recuperar más de 99% del metanol presente, que se recoge con menos de 2% de agua.

El metanol recuperado se recicla en la alimentación de R1. La base de destilación (200 +/- 10 g/h) se extrae a temperatura ambiente de manera continua a contracorriente, con un flujo de 300 +/- 10 g/h de ciclohexano en una

ES 2 302 009 T3

columna de extracción líquido-líquido C2 de tipo Rushton Oldshoe, con una treintena de compartimientos agitados. En la cabeza de columna, se recogen 400 +/- 10 g/h de fase ligera, que contiene más de 98% del TME inicial y menos de 1% del DME inicial (ciclohexano 73,5%, TME 25,1%, DME 0,5%, agua 0,9%). En la base de la columna se recogen aproximadamente 100 +/- 10 g/h de fase pesada, que contiene aproximadamente 58% de agua, 36% de DME, 3,5% de glioxal, 1% de TME, 0,8% de ciclohexano, y 0,7% de metanol.

La fase ligera se destila bajo una presión de 200 mbar de forma continua sobre una columna C3 (DN50) de 10 etapas teóricas, con una tasa de reflujo de 1/1, para recuperar más de 99% del ciclohexano presente, así como el DME, y obtener en la base de la columna 100 g/h de TME con una pureza superior a 99%. La fase pesada de extracción procedente de la columna C2 se concentra en un evaporador C4 a aprox. 60°C-80°C, bajo una presión de 200 mbar, de modo que se obtienen 50 +/- 5 g/h de una mezcla que contiene 75% de DME, 17% de agua, 7% de glioxal, y 1% de TME, que se mezcla con 275 g/h de metanol para ser reciclado con la mezcla de alimentación de la columna R1.

El procedimiento de reacción descrito anteriormente se representa en la Figura 1.

15

Ejemplo 2

En un evaporador de capa fina de laboratorio, E1, se concentran 170 g/h de una mezcla que contiene 60% de agua, 25% de glioxal, y 15% de DME bajo 100 mbar. La temperatura del líquido térmico que circula en la doble cubierta se ajusta a 112 +/- 2°C, de forma que se evaporan 85 +/- 5 g/h de agua. El concentrado (85 +/- 5 g/h) que contiene 50% de glioxal, 30% de DME, y 20% de agua se mezcla en línea con 615 g/h de metanol. Esta mezcla se alimenta a una columna R1, equipada con una doble cubierta, de 12 cm de diámetro interno y de 130 cm de altura, termostatzada a 68 +/- 2°C mediante circulación de agua caliente en la cubierta exterior, y que contiene 13 l de una resina de intercambio catiónico en grupos sulfónicos en forma ácida, con una capacidad de intercambio de 3 +/- 2 eq/l.

20

A la salida de la columna, la solución de reacción neutralizada, que contiene en peso 74,5% de metanol, 14,5% de TME, 6,5% de agua, 4% de DME, y menos de 0,3% de glioxal no transformado, se destila de forma continua bajo presión atmosférica en una columna C1 de 20 etapas teóricas (DN50), con una tasa de reflujo de 2/1, para recuperar más de 99% del metanol presente, que se recoge con menos de 2% de agua. El metanol recuperado se recicla en mezcla con el concentrado procedente del evaporador E1.

30

La base de la destilación (175 +/- 10 g/h) se extrae a contracorriente, a temperatura ambiente y de forma continua, mediante un flujo de 260 g/h de ciclohexano en una columna de extracción líquido-líquido C2 de tipo Rushton Oldshoe, con una treintena de compartimientos agitados. En la cabeza de columna, se recogen 360 +/- 10 g/h de fase ligera, que contiene más de 98% del TME inicial y menos de 1% del DME inicial (ciclohexano 73,5%, TME 25,1%, DME 0,5%, agua 0,9%). En la base de la columna se recogen aproximadamente 70 +/- 5 g/h de fase pesada, que contiene aproximadamente 59% de agua, 38% de DME, y 3% de glioxal.

35

La fase ligera se destila bajo una presión de 200 mbar de manera continua en una columna C3 (DN50) de 10 etapas teóricas, con una tasa de reflujo de 1/1, para recuperar más de 99% del ciclohexano presente, así como el DME, y obtener en la base aproximadamente 100 g/h de TME con una pureza superior a 99%.

40

La fase pesada de extracción procedente de la columna C2 se mezcla con 100 g/h de una solución acuosa de glioxal al 40%, de forma que se genera una mezcla que contiene 60% de agua, 25% de glioxal, y 15% de DME, que se utiliza como alimentación de R1.

45

El procedimiento de reacción descrito anteriormente se representa en la Figura 2.

50

Ejemplo 3

Preparación de la mezcla bruta

Se mezclan 470 g de metanol y 120 g de glioxal en solución acuosa al 70,5%, de modo que se obtienen 590 g de solución que contienen, en porcentajes en masa, 79,6% de metanol, 14,4% de glioxal, y 6,0% de agua, es decir, una relación molar de 10 moles de metanol por mol de glioxal (dosificado por cromatografía de fase gaseosa).

55

Esta solución se introduce a temperatura ambiente en una autoclave con un volumen útil de 1 l, que está equipado con una cubierta doble y un sistema de agitación, una sonda de temperatura, y un dispositivo de extracción de muestras.

60

Se agregan al medio 200 g de resina Amberlyst® C35, previamente lavada con metanol y secada sobre Büchner. A continuación, se cierra la autoclave, se purga con nitrógeno su techo gaseoso y se inicia la agitación a 150 tr·min⁻¹. Entonces, el sistema cerrado se calienta por circulación de líquido termostático a 120°C en la doble cubierta de la autoclave. En 20 min, la temperatura interna alcanza al menos 95°C, bajo una presión de aproximadamente 3 bar. En 30 min, la temperatura interna es de al menos 105°C, bajo una presión de aproximadamente 3,8 bar. Al cabo de 40 min, el medio ha alcanzado al menos 90% del equilibrio de reacción. Contiene, entonces, 1,4% de glioxal, 15,5% de TME y 9,5% de DME.

65

ES 2 302 009 T3

La autoclave se enfría a 25°C mediante la circulación de líquido térmico refrigerado en la doble cubierta. El medio de reacción se vierte y filtra sobre Büchner, de modo que se recupera la resina Amberlyst® C35, que puede ser reutilizada.

- 5 La mezcla obtenida se neutraliza antes de ser purificada por destilación y extracción bajo las condiciones descritas en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, en donde éstas se adaptan en función de la cantidad de mezcla de reacción.

Ejemplo 4

- 10 Estudio de partición de TME entre una fase ligera, que contiene ciclohexano, y una fase pesada que contiene agua a 25°C.

- 15 Se preparan 50 g de solución acuosa de TME y DME, y se agitan a 25°C y a presión atmosférica, en un globo de 250 ml. Se agregan 50 g de disolvente. El medio se mantiene bajo agitación durante 30 min y, seguidamente, se transfiere a una ampolla de decantación de 250 ml. Después de la decantación, se pesan las fases pesada y ligera y se analizan por cromatografía.

- 20 Los resultados de la siguiente Tabla 1 se obtienen extrayendo 50 g de soluciones acuosas de TME y DME con 50 g de ciclohexano.

TABLA 1

25

Ensayo nº	Fase pesada		Fase ligera		Coeficiente de partición	Coeficiente de partición
	DME	TME	DME	TME		
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa	TME	DME
1	0	20,2	0	10,8	0,5	
2	15,3	23,6	0,15	26,0	1,1	0,01
3	32,4	18,6	0,5	27,6	1,5	0,02

30

35

Los resultados ponen de manifiesto que cuando la solución acuosa de TME de partida no contiene DME (ensayo 1), el coeficiente de partición de TME (% en masa de TME en la fase orgánica/% en masa de TME en la fase acuosa) es igual a 0,5.

40

La presencia de DME en la solución acuosa de partida (ensayos 2-3) aumenta de manera inesperada el coeficiente de partición de TME. De hecho, para cantidades aproximadamente estables de TME en fase pesada (18,6 a 23,6%), el coeficiente de partición de TME pasa de 0,5, sin DME, a 1,1, con 15,3% de DME, y a 1,5 con 32,4% de DME.

45

50

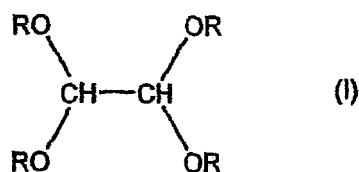
55

60

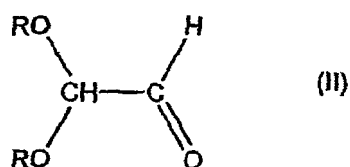
65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de separación de un diacetal de glioxal de fórmula (I)



en la cual R significa un grupo alquilo-(C₁-C₄) lineal o ramificado, a partir de una mezcla bruta acuosa que comprende dicho diacetal de glioxal, así como un monoacetal de glioxal de fórmula (II)



en la cual R es tal como se ha definido anteriormente, **caracterizado** porque dicho procedimiento tiene al menos una etapa de extracción líquido-líquido a contracorriente de dicho diacetal de glioxal con ayuda de un disolvente inmisible en el medio de reacción, con el fin de obtener, por una parte, una fase ligera que contiene dicho diacetal de glioxal y, por otra parte, una fase pesada que comprende los restantes componentes de la mezcla bruta.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha mezcla bruta comprende, de forma mayoritaria, un diacetal de glioxal de fórmula (I), un monoacetal de glioxal de fórmula (II), tales como se les ha definido en la reivindicación 1, y agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el disolvente se selecciona entre éteres, alcanos e hidrocarburos aromáticos.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el disolvente se selecciona entre ciclohexano, n-heptano y tolueno.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la relación en masa de disolvente/mezcla bruta está comprendida entre 0,3/1 y 5/1.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la extracción se lleva a cabo a una temperatura de 10°C hasta 60°C, preferentemente a temperatura ambiente.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la fase ligera que contiene el diacetal de glioxal de fórmula (I) y el disolvente se someten a una separación al final de la cual se recupera dicho diacetal de glioxal.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque esta separación se lleva a cabo por destilación bajo presión reducida.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado** porque esta separación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 120°C.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el disolvente se recicla en la etapa de extracción líquido-líquido.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la mezcla bruta se obtiene por una reacción de acetilación de glioxal acuoso de 40 a 75% en peso con un alcohol de fórmula R-OH, en la que R es como se ha definido en la reivindicación 1, en donde la relación molar R-OH/glioxal está comprendida entre 10/1 y 50/1, preferentemente 10/1 a 30/1, en presencia de un catalizador ácido, seguida de la destilación de la mezcla de reacción obtenida, para eliminar el exceso de alcohol R-OH.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque en las fórmulas (I) y (II) R es un grupo alquilo-(C₁-C₂).

ES 2 302 009 T3

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque R es un grupo metilo.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el alcohol es metanol.

5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** en que la mezcla bruta contiene, de forma mayoritaria, tetrametoxi 1,1,2,2-etano (TME), dimetoxietanal (DME), y agua.

10 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque dicha mezcla comprende, en porcentajes en masa, 25 a 60% de TME, 7 a 35% de DME, y 20 a 50% de agua.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque dicha mezcla comprende, igualmente, en porcentajes en masa, 0 a 15% de glioxal, 0 a 10% de metanol, y 0 a 5% de impurezas.

15 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado** porque el glioxal utilizado en la reacción de acetilación se concentra a 60 hasta 70%.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el glioxal se concentra a partir de una solución acuosa.

20 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizado** porque la reacción de acetilación se lleva a cabo durante un espacio de tiempo menor o igual a 1 h, preferentemente menor o igual a 40 min.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque la duración de la reacción es menor o igual a 20 min.

25 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21, **caracterizado** porque la reacción de acetilación se lleva a cabo a una temperatura de 60°C hasta 140°C, preferentemente de 80°C a 130°C.

30 23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque la temperatura es de 100 a 130°C.

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 23, **caracterizado** porque la reacción de acetilación se lleva a cabo a una presión mayor o igual a la presión atmosférica.

35 25. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** porque la presión es menor o igual a 15 bar.

40 26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizado** porque la reacción de acetilación, la etapa de extracción líquido-líquido, y la recuperación de los diferentes componentes de la mezcla bruta se llevan a cabo de forma continua, en donde el glioxal, el monoacetal de glioxal, el alcohol R-OH, y el disolvente de extracción se reciclan.

45

50

55

60

65

Figura 1

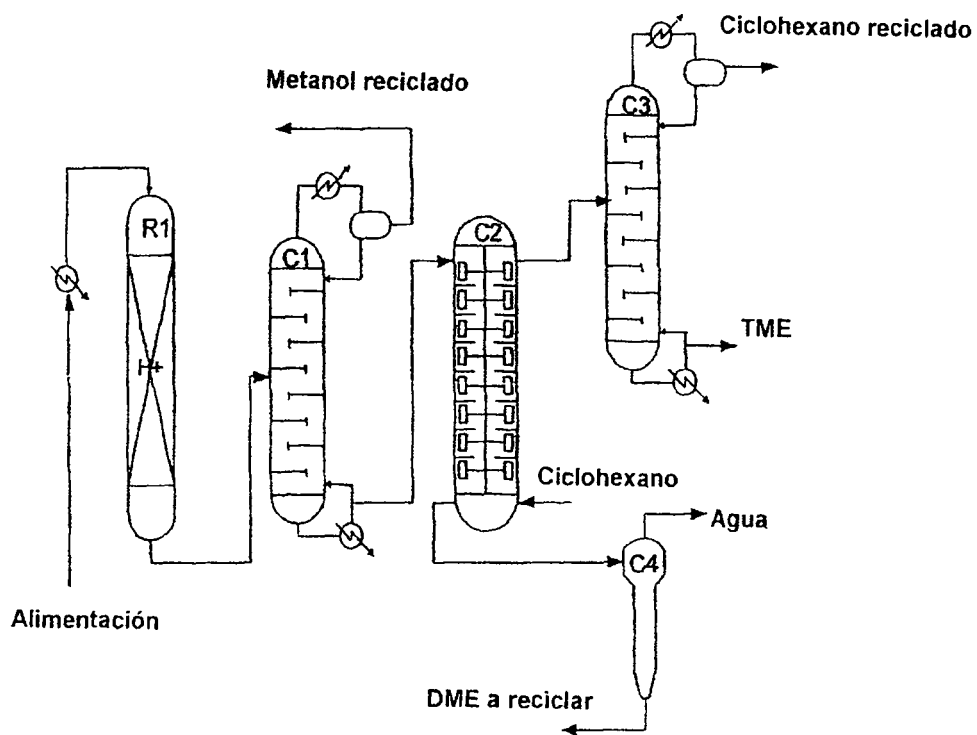


Figura 2

