

A.R.

258634



258634

Memoria Descriptiva

para

Una Patente de Invención, por 20 años
en España

a favor de

r.s. BERGWERKSGESELLSCHAFT HIBERNIA AKTIENGE-
SELLSCHAFT

- sociedad alemana -

(21b) residente en

BERNÉ (Alemania)

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROPE-
ROXIDOS A PARTIR DE MEZCLAS DE LA OXIDACION
DE HIDROCARBUROS AROMATICOS DIALQUILIZADOS".

Inventores: Dr. Ermbrecht Rindtorff, Dr. Karl Schmitt,
Dr. Hans Heumann y Dr. Wilhelm Pollack.

Todos de nacionalidad alemana.-

Prioridad: Sol.Pte.alemana B 53726 IVb/12o del 24-6-59
Sol.Pte.alemana B 56110 IVb/12o del 31-12-59



258684

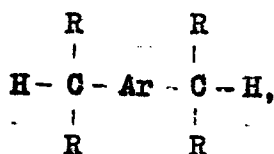
En la oxidación de diisopropilbenzoles se producen al lado de monohidroperóxidos también dihidroperóxidos. Bajo el término de monohidroperóxidos se entienden aquí también los monohidroperóxidos que contienen en la segunda cadena lateral un grupo de carbonilo o de hidroxilo. Los dihidroperóxidos tienen significado esencial respecto a la obtención de dioxibenzoles, como por ejemplo, resorcina. Es conocido que pueden separarse estos dihidroperóxidos desde las mezclas de oxidación por tratamiento con soluciones diluidas de álcali (hasta 12%) o por un tratamiento simultáneo con disolventes orgánicos y soluciones diluidas de álcali. Este procedimiento conocido se basa en el aprovechamiento de la diferente acidez de los peróxidos y esto también cuando, como en el caso últimamente citado, llega a utilizarse al lado de la solución alcalina además un disolvente orgánico. El efecto separador en este procedimiento se produce porque el dihidroperóxido se transforma ampliamente en la sal disódica. El monohidroperóxido, por el contrario, está disociado hidrolíticamente de modo considerable en la solución alcalina acuosa y por ello se permanece en la fase acuosa durante el tratamiento con un disolvente orgánico. Para el procedimiento conocido es por lo tanto esencial que tenga lugar una transformación química del dihidroperóxido.

Se ha encontrado ahora que puede separarse de modo sencillo el dihidroperóxido contenido en la mezcla a partir de mezclas que se obtienen en la oxidación de pro -



258684

ductos aromáticos dialquilizados de la fórmula



5 significando R los grupos alquílicos o hidrógeno y Ar un
 resto aromático, extrayendo la mezcla de oxidación en con-
 10 tracorriente con un sistema bifásico de medio disolvente
 que se compone de componentes con polaridad diferencial. Los
 dos componentes del sistema de disolvente preferentemente
 no son miscibles o lo son sólo muy poco. Ha dado un resulta-
 do especialmente bueno el sistema bifásico de éter de petró-
 leo / agua. En lugar del éter de petróleo pueden utilizarse
 también hidrocarburos normales de parafina como hexano, hep-
 15 tano, octano, nonano, decano, así como los hidrocarburos ra-
 mificados isómeros de posición como por ejemplo: 2-metilpen-
 tano, 3-metilpentano, 2-dimetilbutano etc. Pueden insertarse
 igualmente benzol, así como benzoles mono-hasta hexa-alquili-
 zados hasta con 8 átomos-C en las cadenas laterales en total,
 como por ejemplo, metilbenzol, etilbenzol, n-propil-benzol,
 20 isopropilbenzol, etc., 1,2-dietilbenzol, 1,3-dietilbenzol,
 1,4-dietilbenzol, 2,2-dimetilbenzol, 1,3-dimetilbenzol, 1,4-
 dimetilbenzol, 1-metil-2-etilbenzol, 1-metil-2-propilbenzol
 etc. 1,2,3-trimetilbenzol, 1,2,4-trimetilbenzol, 1,3,5-
 25 trimetilbenzol, 1-metil- 2,3-dietilbenzol, 1-metil-4-isopro-
 pilbenzol etc. y todos los correspondientes hidrocarburos



hidroaromáticos. Además es posible el empleo de éteres alifáticos con 5 - 10 átomos de C como dipropil-éter, diisopropil-éter, n-dibutiléter, diisobutiléter, etilpropil-éter, etc. El agua puede sustituirse también por otros líquidos fuertemente polares, que no son miscibles con el respectivo segundo componente. Por ejemplo, pueden utilizarse en el caso del éter de petróleo y de los hidrocarburos normales y ramificados de parafina, compuestos como por ejemplo formamida, dimetilformamida, acetoniacetona, furfurool, furfurilalcohol, monoacetato de glicol, 1-4 butandiol, glicol de dietileno, glicol de propileno, glicol de trimetileno y bencilalcohol.

En la ejecución práctica del procedimiento se procede de tal modo que primeramente de manera conocida se oxida el diaquilbenzol. La oxidación puede realizarse a temperaturas en la zona aproximada de 80 - 140°, en lo que dado el caso se trabaja en presencia de catalizadores. Se obtiene en ello, al lado del monohidroperóxido, también dihidroperóxido. En general se oxida hasta un contenido de peróxido de 75 ú 80%, calculado sobre monohidroperóxido. Para la separación se carga, por ejemplo, en una columna adecuada de extracción en contracorriente en el centro la mezcla de oxidación que adecuadamente fué diluida con el medio disolvente menos polar hasta 20 - 50% calculado sobre monohidroperóxido. Se agrega desde arriba el disolvente específicamente más pesado, por ejemplo agua, mientras que se sumi-



5.-

258684

5 nistra desde abajo el disolvente específicamente más ligero. En el fondo de la columna se saca el componente de disolvente enriquecido con dihidroperóxido. Los dos componentes de los sistemas de disolventes utilizados para la extracción se suministran en ello a la columna adecuadamente en tal relación de volumen, que la fase acuosa deducida por una parte esté ampliamente libre de monohidroperóxido, por otra parte contenga una participación lo mayor posible del dihidroperóxido contenido en la mezcla de oxidación. La relación de cantidad a elegir depende del contenido de la mezcla de oxidación de dihidroperóxido y monohidroperóxido y en el caso del empleo de éter de petróleo/agua como medio de extracción está situada en general en una relación de éter de petróleo respecto al agua entre aproximadamente 20 : 1 hasta 1 : 5. Sin embargo, también es posible trabajar todavía en relaciones hasta 1 : 10.

10 El disolvente, por ejemplo, agua enriquecido con dihidroperóxido se trata con un disolvente adecuado para la separación del peróxido. Para la extracción del dihidroperóxido desde la fase acuosa se utilizan disolventes orgánicos conteniendo grupos de carbonilo con 4 - 6 átomos de C como metiletiloetona, metilpropiloetona, respectivamente metilísopropiloetona, pinacolina, metilisobutiloetona ó 2-metilpentanona-3, pero la extracción puede hacerse también con hidrocarburos aromáticos como por ejemplo benzol y sus homólogos. Después de la eliminación del disolvente puede

15

20

25



258684

5 obtenerse el dihidroperóxido como tal, o se le puede diso-
ciar según un procedimiento adecuado en el mismo disolvente.
De la solución, extraída en la cabeza de la columna, fuerte-
mente enriquecida con monohidroperóxido, del hidrocarburo
dialquilizado en el disolvente menos polar, se elimina el
disolvente y se conduce el residuo nuevamente a un proceso
de oxidación.

10 Frente al conocido procedimiento de la ex-
tracción con álcali, por el presente invento se consiguen
ante todo las siguientes ventajas. Se economiza el álcali
que por una parte es costoso y que por otra parte puede con-
ducir a fenómenos de descomposición en los peróxidos. Fren-
te al conocido procedimiento para la obtención de dihidrope-
15 róxido puro por tratamiento de la solución alcalina con áci-
do carbónico o por tratamiento con cetonas aquí resultan las
siguientes ventajas. No se necesita ningún ácido carbónico
como en el primer caso y se necesitan cantidades esencial-
mente menores de disolvente frente a las cantidades en el
segundo caso. Al mismo tiempo se llega a concentraciones
20 de peróxido esencialmente más altas. Puede llevarse fácil-
mente a un desdoblamiento al peróxido así obtenido. Otra
ventaja del procedimiento reside en que en la eliminación
del disolvente también puede extraerse además el agua exis-
tente, de modo que la solución, que contiene el monohidro-
peróxido, conducida de nuevo a la oxidación, no tiene que
25 someterse a ninguna desecación adicional.



258684

5 El procedimiento según el invento puede ser mejorado además porque se efectúa la separación del monohidroperóxido respecto al dihidroperóxido adecuadamente en dos columnas separadoras conectadas en serie, incluyendo en la primera columna, solamente o en parte predominante, el disolvente más fuertemente polar, y en la segunda columna, solo o en medida predominante, el disolvente menos polar. Prácticamente se hace esto de modo que, por ejemplo, en el sistema separador compuesto de columnas, en la primera columna se introducen cantidades relativamente grandes de agua y solamente cantidades reducidas de éter de petróleo. En ello se lava sacando de la mezcla de oxidación prácticamente por completo el dihidroperóxido. En el sucesivo tratamiento en la segunda columna, en la que se introducen solamente pequeñas cantidades de agua, pero cantidades aumentadas de éter de petróleo, se extrae entonces el monohidroperóxido, arrastrado desde la primera fase, ampliamente desde el dihidroperóxido, de manera que se obtiene un dihidroperóxido muy puro, fácilmente desdoblable. Es especialmente ventajoso un método de trabajo, en el que en la primera columna se trabaja solamente con agua y en la segunda columna solamente con éter de petróleo o los disolventes que entren en consideración sustituyéndole.

20 Después de esta ejecución mejorada de la extracción en contracorriente, por ejemplo con agua y éter de petróleo en dos columnas separadoras conectadas en serie,



258684

5 puede obtenerse al mismo tiempo una fase orgánica con todavía muy poca participación de dihidroperóxido y una fase acuosa con una participación todavía muy reducida de monohidroperóxido, lo que en el tratamiento simultáneo de la mezcla de oxidación con éter de petróleo y agua en una columna, comparativamente no es tan sencillo. Se produce una ventaja especial cuando se efectúan los lavados separados cada vez solamente con un disolvente. En este caso, la fase orgánica ahora no diluída, por ejemplo con éter de petróleo, evacuada en la cabeza de la primera columna, ampliamente libre de dihidroperóxido, puede llevarse sin ulterior reconcentración de nuevo al recipiente de oxidación. Además se evitan por ello eventuales trastornos de la oxidación por disolvente (éter de petróleo) no eliminado sin residuo.

15 Una forma de ejecución a título de ejemplo para el modo de proceder del procedimiento según el presente invento resulta del adjunto dibujo esquemático. Desde el recipiente (1) de oxidación llega la mezola de oxidación por un conducto (2) hasta la columna (3) de extracción en contracorriente, donde penetra en la parte inferior de la columna. En la parte superior se suministra agua por el conducto (4). Igualmente en la parte superior de la columna se evacua la mezola de oxidación extraída con agua, que en esencia solamente contiene todavía monohidroperóxido, a través del conducto 5 y se vuelve a conducir a la fase de oxidación. La fase acuosa tomada en la parte inferior de la

20

25



253684

columna (3). que contiene esencialmente la totalidad del dihidroperóxido, pasa por el conducto (6) hacia la columna (7) y se introduce allí de nuevo en la parte superior. En la parte inferior de esta columna se extrae la fase acuosa con dihidroperóxido muy puro y pasa seguidamente por el conducto (8) a la extracción, por ejemplo con metilisobutiloetona que se suministra a la columna de extracción por el conducto (12). La fase orgánica que se toma de la parte superior de la columna (7) y que contiene en muy poca cantidad monohidroperóxido, puede ir por el conducto (9) a una torre de adsorción (10) cargada por ejemplo con Al_2O_3 , donde se libera del monohidroperóxido. Seguidamente puede llevarse la fase orgánica de nuevo a la columna (7) por el conducto (11). Sin embargo, también es posible conducir varias veces en circulación la fase orgánica tomada en la columna (7). previamente sin interposición de la torre de adsorción, hasta que se haya conseguido un cierto enriquecimiento en monohidroperóxido (no se ha representado en el dibujo). Seguidamente puede devolverse a la fase de oxidación el monohidroperóxido obtenido desde esta fase por destilación u otra adecuada separación.

EJEMPLOS

1.) Para la extracción se utilizó un aparato compuesto de un tubo de cristal colocado verticalmente de aproximadamente 35 mm de anchura de luz. En el tubo de cris-



3384

5 tal se introdujo desde arriba un agitador de placa de criba. Sobre el eje rotativo del agitador estuvieron dispuestas veintidos placas de criba a distancias regulares de aproximadamente 4 mm. En el centro entre las placas giratorias se encontraba en cada caso una placa de criba dispuesta fija. En la parte inferior de la columna se suministraron entre la 20^a y 21^a placa de criba por hora 200 cm³ de éter de petróleo (disolvente específicamente más ligero), mientras que se dejaron fluir por hora 150 cm³ de agua (disolvente con la mayor densidad) en la cabeza de la columna entre el fondo 3^a y 4^a. La mezcla de oxidación diluida con éter de petróleo a una concentración de cerca de 46% (originalmente 73,8%), calculada sobre monohidroperóxido, se agregó en el centro de la columna entre la 11^a y 12^a placa de criba. Aquí importó la cantidad aportada 90 cm³ de la mezcla de oxidación por hora.

15 La fase orgánica evacuada en la cabeza de la columna se liberó del éter de petróleo y se condujo de nuevo al proceso de oxidación. La fase acuosa deducida en la parte inferior de la columna se extrajo con una vigésima parte de su volumen en metilisobutilcetona. El contenido de peróxido en la cetona importó aproximadamente 30%. La metilisobutilcetona se eliminó por destilación. Como residuo se obtuvo un m-diisopropilbenzoldihidroperóxido muy puro con punto de fusión de 62°. Por la extracción se obtuvo el 90% del dihidroperóxido existente en la mezcla original de oxidación.

20

25



258684

5 2.) Un producto de oxidación, obtenido por oxidación de p-diisopropilbenzol, con un contenido de peróxido de 71,5%. calculado sobre monohidroperóxido, de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1 se extrajo con éter de petróleo/agua en contracorriente. A partir de la fase acuosa pudo aislarse 92% del p-diisopropilbenzoldihidroperóxido con punto de fusión de 141°. existente en la mezcla original de oxidación.

10 3.) A la columna separadora descrita en el ejemplo 1, se aportaron por hora en el centro 90 cm³ de mezcla de oxidación diluida con ciclohexano a 40% de peróxido, calculado sobre monohidroperóxido, y a la parte inferior 250 cm³ de ciclohexano y en la cabeza 300 cm³ de glicol de etileno. A partir de la fase de glicol pudo obtenerse aproximadamente 73% de m-diisopropilbenzoldihidroperóxido con un punto de fusión de 58-60°C contenido en la mezcla de oxidación original.

15 4.-) La separación de m-diisopropilbenzoldihidroperóxido y monohidroperóxido puede efectuarse por ejemplo de tal modo que en un sistema separador compuesto de 20 columnas conectadas en serie, en la parte inferior de la primera columna se dejan afluir por hora 40 cm³ de la mezcla de oxidación con un contenido de 76,9% de peróxido, calculado sobre monohidroperóxido, mientras que se agrega agua desde arriba a razón de 400 cm³ por hora sobre la columna. La fase 25 acuosa deducida abajo de la primera columna se suministra al



258684

tercio superior de la segunda columna. Al mismo tiempo se aportan a esta columna desde abajo por hora 240 cm^3 de éter de petróleo. La fase orgánica tomada de la cabeza de la primera columna con un contenido de peróxido de aproximadamente 50% calculado sobre monohidroperóxido, puede devolverse de nuevo directamente al recipiente de oxidación. La fase acuosa deducida de la segunda columna se aporta a la parte superior de una columna de extracción que desde abajo se carga por hora con 40 cm^3 de metilisobutilcetona. En la cabeza de esta columna puede obtenerse una solución aproximadamente de 20% de un dihidroperóxido muy puro en metilisobutilcetona.

En la parte superior de la segunda columna se obtiene una fase orgánica, que contiene aproximadamente 0,6% de peróxido calculado como monohidroperóxido. La misma puede conducirse sobre una torre de adsorción cargada con un medio de adsorción fuertemente polar, como por ejemplo, óxido de aluminio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, arcillas de alúmina o análogos y por ello puede librarse prácticamente de monohidroperóxido. El peróxido adsorbido puede extraerse por tratamiento, por ejemplo, con m-diisopropilbenzol, de la torre de adsorción de tiempo en tiempo y puede devolverse a la fase de oxidación. También puede procederse de tal modo que al circuito de éter de petróleo se le quita continuamente aproximadamente $1/7$ (o también menos) de la cantidad de éter de petróleo y se le sustituye



258684

por éter de petróleo fresco, libre de peróxido.

Aunque por ello aumenta la concentración de peróxido de la fase de éter de petróleo al séptuplo (o más), sin embargo, no se manifiesta ningún descenso esencial del grado de pureza del dihidroperóxido obtenido.

La fase orgánica conteniendo peróxido, tomada continuamente del circuito de éter de petróleo, se destila sobre una columna. En ello se obtiene éter de petróleo prácticamente libre de peróxido, que puede devolverse al circuito, y un residuo compuesto principalmente de monohidroperóxido, que de nuevo se conduce hacia el recipiente de oxidación.

Por este modo de proceder, en el empleo de una cantidad sextuple de éter de petróleo, referida a la mezcla de oxidación aplicada, se disminuye la cantidad a destilar de éter de petróleo aproximadamente a 0,9-veces (o todavía más).

5.) Análogamente a los datos del ejemplo 4, una mezcla de oxidación preparada por oxidación de p-di-(sec. butil)-benzol se extrae en un sistema separador compuesto de dos columnas de discos, conectadas en serie, con agua y éter de petróleo en contracorriente. A partir de la solución de cetona, sacada de la cabeza de la columna de extracción conectada posteriormente, con un contenido aproximado de 20 % de dihidroperóxido puede obtenerse por

14.-



258684

destilación de la metilisobutilcetona en el vacío un p-di-
(sec.- butil) - benzoldihidroperóxido bastante puro con
punto de fusión de 79 - 81°.

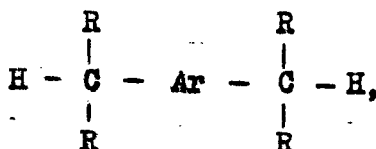


258684

N O T A.-

La presente Patente de Invención consta de las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la obtención de dihidroperóxidos a partir de mezclas de la oxidación de hidrocarburos aromáticos dialquilizados de la fórmula



en que R significa grupos alquílicos o hidrógeno y Ar un resto aromático, caracterizado porque se separa el dihidroperóxido, contenido en la mezcla, por medio de un sistema de disolvente bifásico, que se compone de componentes con polaridad diferencial, especialmente por medio de un sistema consistente en éter de petróleo y agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja en contra-corriente.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se aplica éter de petróleo/agua en proporciones entre aproximadamente 20 : 1 hasta aproximadamente 1 : 10.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fase del medio disolvente, que contiene el monohidroperóxido, después de la separación del disolvente, se conduce de nuevo a la oxidación.



258684

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la separación del monohidroperóxido respecto al dihidroperóxido se efectúa en dos columnas separadoras conectadas en serie sucesivamente, insertando en la primera columna, solamente o en su parte predominante, el disolvente más fuertemente polar, y en la segunda columna, solamente o en medida predominante, el disolvente menos polar.

10 6.- Procedimiento para la obtención de dihidroperóxidos a partir de mezclas de la oxidación de hidrocarburos, aromáticos dialquilizados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los planos que a la misma se acompañan.

15 Consta esta memoria de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 JUN.

258684

