

285 966

12 MAR



PATENTE DE INVENCION

No. 1327.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de perácidos alifáticos saturados".

Solicitante: EMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York 17, New York, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a la fabricación de perácidos alifáticos inferiores y, especialmente, a la preparación de perácidos alifáticos inferiores por reacción de peróxido de hidrógeno y un ácido ali-fático inferior, en un procedimiento que

5.



se lleva a cabo sin peligro y con una elevada conversión de peróxido de hidrógeno para el perácido, con objeto de producir una solución acuosa del perácido insensible a los choques, que no contenga catalizador de preparación del perácido y comprenda solamente cantidades despreciables de peróxido de hidrógeno.

5.

Varias reacciones orgánicas, comprendiendo la epoxidación y la hidroxilación de compuestos insaturados, tales como ácidos esteres, amidas y alcoholes grasos, monómeros y polímeros insaturados de butadieno y monómeros relacionados, y, similares, se realizan casi universalmente con perácidos alifáticos inferiores que contienen oxígeno activo, tales como los ácidos peracético, perpropiónico o perfórmico.

10.

15.

Se han ideado distintos métodos para la obtención de estos perácidos por reacción del peróxido de hidrógeno con el ácido correspondiente.

20.

Sin embargo, ninguno de ellos ha cumplido con los requerimientos de ausencia de peligro durante la operación y en el producto resultante, de conversión rápida y esencialmente completa del oxígeno activo del peróxido de hidrógeno en perácido, de que el perácido producto no contenga catalizador residual, y de un reducido contenido de peróxido de hidrógeno en el perácido producto.

25.

El más corriente de estos métodos de producción de perácidos para usarse en reacciones orgánicas, ha sido el de hacer reaccionar peróxido -

30.

12 MAR



- de hidrógeno con el ácido alifático correspon -
diente, en presencia de alrededor del 1% de áci -
do sulfúrico como catalizador de formación de -
perácido. La reacción prosigue bastante lenta -
5. mente para producir una mezcla de equilibrio -
que contiene alrededor de 5 % ó más de peróxido
de hidrógeno. Esto asciende al 20% aproximada -
mente, como mínimo, del oxígeno activo en la -
mezcla de reacción, y dado que este 20% o más -
10. del oxígeno activo que se encuentra en la forma
de peróxido de hidrógeno, no entra en la reac -
ción con el compuesto orgánico, se pierde por -
tanto. Además, el ácido sulfúrico catalítico se
encuentra presente en el producto con el peráci -
do, y ataca y destruye los grupos sensibles epo -
15. xi y otros, que se forman en el uso ulterior -
del perácido.

- Otros métodos han tendido a la produc -
ción de ácido peracético en concentraciones ele -
20. vadas, en un producto de reacción que esencial -
mente no contenía agua. Esto puede conseguirse -
por la destilación selectiva del perácido de un
medio de reacción que contenga además el ácido -
alifático precursor, y una proporción de agente
de fijación del agua, que permita que el ácido -
25. peracético y el ácido acético se destilen selec -
tivamente. Como variante, puede proporcionarse
al sistema un disolvente que conceda al agua la
condición azeotrópica, y el disolvente y el agua
30. pueden destilarse, dejando el ácido acético per-

- 4 - 285966



acético y el catalizador de reacción.

En estos últimos métodos, se proporcionan soluciones de ácido peracético esencialmente libres de agua, a concentraciones elevadas; aun-

5. que esto parece constituir una ventaja, estas soluciones que contienen el 50% o más de ácido peracético, son normalmente susceptibles a la detonación por choque, y deben evitarse.

10. Otro método para la obtención del ácido peracético, ha implicado la obtención del perácido en una columna, haciendo pasar el ácido acético y el peróxido de hidrógeno a la vez en presencia de un catalizador sólido constituido por una resina de cambio de cationes. Aunque este método evita la presencia de un catalizador ácido enérgico en el producto, los rendimientos de este último son reducidos. Se verá por tanto que ninguno de los métodos anteriores ha cumplido con todos los requisitos de un procedimiento preferido para la obtención de perácidos alifáticos inferiores.

15. Constituye una característica de este invento, el proporcionar un método de obtención de perácidos alifáticos inferiores por reacción del ácido alifático correspondiente y de peróxido de hidrógeno, que permite la utilización prácticamente completa de este último en un tiempo de tratamiento muy reducido, proporcionando a la vez un producto acuoso esencialmente libre de peróxido de hidrógeno y que no contiene cataliza
- 20.
- 25.
- 30.

285 92 MAR 1958



dor de formación del perácido.

- Otra característica de este invento -
consiste en proporcionar un método tal que funcione en todo momento mediante una reacción sin
5. peligro y con composiciones no-detonables para proporcionar una solución de perácido, a su vez n-detonable.

- Con gran sorpresa se ha comprobado -
que los perácidos alifáticos saturados inferior-
10. res, con 1 a 3 átomos de carbono pueden obtenerse por reacción del ácido alifático correspondiente y peróxido de hidrógeno, en soluciones acuosas no detonables, con rapidez y sin peligro y con la conversión esencialmente completa-
15. del peróxido de hidrógeno para el perácido, haciendo reaccionar el ácido alifático correspondiente al perácido deseado, con 0,3 a 5 y con preferencia de 0,4 a 0,8 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido, en un medio de reac-
20. ción que contenga alrededor de 5 a 20 % en peso, y con preferencia de 10 a 20% en peso, de un ácido enérgico de arrastre del agua, y alrededor de 20 a 70 % en peso de agua, a una temperatura de, aproximadamente, 20°C a 80°C, y con
25. preferencia de 30°C a 60°C, durante los 10 minutos a una hora, y preferentemente de 10 a 30 minutos, y vaporizando de la mezcla de reacción resultante, a una presión total de 15 a 350, y con preferencia de 20 a 130 mm de mercurio-, un
30. producto de reacción que contenga el perácido -



- el ácido alifático correspondiente, junto con agua y sólo cantidades no apreciables de peróxido de hidrógeno. La covaporización de estos ingredientes, hace que el producto condensado de los mismos, contenga en todo momento, una proporción libre de peligro y no-detonable, de perácido, Este producto de reacción contendrá normalmente alrededor de 10 a 40 % en peso de perácido, alrededor de 10 a 40%-- en peso del ácido alifático correspondiente, y el resto prácticamente agua, con solo pequeñas proporciones de peróxido de hidrógeno.
- 5.
- 10.

- En la aplicación preferida de este invento, el perácido se obtiene continuamente en un sistema de reacción aplicado a unos 20°C a 80°C, y, - con preferencia, de 30°C a 60°C, y a un vacío de 15 a 350, aproximadamente y con preferencia de 20 a - 130 mm de mercurio, manteniendo en la mezcla de reducción alrededor de 5 a 20% de un ácido enérgico para el arrastre del agua, y alrededor de 20 a 75% en peso de agua, añadiendo continuamente ácido alifático inferior saturado, peróxido de hidrógeno y - agua a la mezcla de reacción, en las proporciones - de alrededor de 0,35 a 1,1 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido alifático; el agua, el ácido alifático y el peróxido de hidrógeno se añaden - continuamente con un ritmo tal que mantengan el ácido de arrastre del agua, y ésta a la concentración inclinada -digo- indicada, y retirando continuamente juntos, vapores de perácido alifático inferior, - ácido alifático inferior y agua, en una proporción que proporciona un tiempo de reacción de unos 10 mi
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



nutos a una hora, y con preferencia de 10 a 30 minutos aproximadamente.

- El realizar la reacción del peróxido de hidrógeno y del ácido alifático inferior en una solución acuosa que contenga alrededor de 5 a 20 % en peso de un ácido enérgico de arrastre del agua, acelera la reacción en alto grado, reduciendo el tiempo preciso para una conversión substancial del peróxido de hidrógeno en perácido, desde alrededor de 2 horas necesarias con la proporción anterior de agente catalítico, de aproximadamente 1 % de ácido-sulfúrico a los 30°C corrientes, hasta un tiempo tan reducido como 10 minutos aproximadamente. Además, la codestilación de agua, perácido y ácido alifático de la mezcla que contiene esta proporción determinada de ácido para el arrastre del agua, y al mismo tiempo la cantidad indicada de agua, se realiza suavemente, con vapores, destilados y residuos de destilación exentos de peligro en las composiciones no detonables.
- La destilación se mejora de modo importante por el empleo de las cantidades indicadas de ácido para el arrastre de agua, dado que la presencia del ácido eleva la volatilidad relativa del perácido en el sistema de reacción. Este efecto doble del ácido para el arrastre del agua y del agua, a saber la aceleración de la reacción y la facilitación de la vaporización del producto, se consigue con la cantidad indicada de ácido y la relación mencionada de agua a ácido. Si se halla presente una cantidad-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



apreciablemente inferior al 5% del ácido en la solución que se destila, la conversión del peróxido de hidrógeno y del ácido alifático inferior en perácido, es indebidamente lenta. Si se halla presente menos agua de la proporción indicada, en el medio de reacción, frecuentemente se forman vapores detonables y cuando estos se reúnen, pueden dar lugar también a mezclas líquidas detonables.

5. La reacción y la separación del producto acuoso de reacción que contiene perácido, se realiza, intermitente o continuamente, en un tiempo de reacción sorprendentemente reducido, con la conversión prácticamente completa del oxígeno activo del peróxido de hidrógeno en perácido, y para proporcionar un producto que esencialmente, no contiene peróxido de hidrógeno ni catalizador de formación del perácido. A causa de esta carencia de ácido catalizador y de peróxido de hidrógeno, el producto de reacción que contiene perácido, resulta especialmente útil en la obtención de compuestos epóxido y otros, sensibles, mediante la reacción con materiales insaturados. Como ejemplo, los ácidos catalíticos tales como el ácido sulfúrico, si se encuentran en la mezcla de reacción junto con el perácido, atacan y destruyen los grupos epóxidos sensibles, cuando el perácido se utiliza para la epoxidación. La solución de perácido derivada del procedimiento de este invento, por otra parte, puede utilizarse directamente, bien enseguida o bien después de conservarse durante períodos pro-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



longados, sin efectos secundarios perniciosos.

Este invento se describe a continuación con referencia al dibujo adjunto, que es un esquema en forma de sección transversal, que representa un aparato para la aplicación práctica del procedimiento a que este invento se refiere.

5.
10.
15.
En el dibujo, un recipiente de reacción 10 dotado de un agitador 12, se conecta por tuberías 14, 16, 18 y 20, con recipientes de suministro 22, 24, 26 y 28, respectivamente, que contienen el ácido alifático inferior (indicado aquí como ácido acético), peróxido de hidrógeno, agua y — ácido de arrastre del agua (en este caso ácido sulfúrico). El recipiente de reacción 10 está dotado de medios de calefacción, tales como un revestimiento 30 o un serpentín, y de una válvula de purga 32.

20.
25.
30.
El ácido sulfúrico y el agua se introducen con preferencia los primeros en el recipiente de reacción 10, aunque pueden introducirse junto con los demás componentes de reacción. Cuando se han introducido todos los componentes, se permite que reaccionen, entre 20 y 80°C aproximadamente., durante unos 10 minutos a una hora, hasta que se ha realizado la conversión substancial del oxígeno activo del peróxido de hidrógeno en oxígeno activo del perácido. Luego, el recipiente de reacción se somete a un vacío de 15 a 30 mm de mercurio, por medio de un generador de vacío o aspirador 34, y se inicia la covaporización de producto,



que contendrá ácido peracético, ácido acético y -
agua. Los vapores producidos se hacen pasar por -
la columna fraccionadora 36, en la que el ácido -
peracético, el ácido acético y los vapores de agua
5. se separan de todo ácido sulfúrico arrastrado, y
este ácido separado, junto con el agua arrastrada,
retornan al recipiente de reacción 10. El vapor -
deseado que contiene perácido, pasa por la tube -
ría 38 al condensador 40 y al interior del depósi -
10. to de producto 42, por la tubería 44. La tubería
46 se dirige a la columna 36 para proporcionar el
reflujo.

15. Cuando el procedimiento se aplica inter -
mitentemente o por partidas, el vacío se interrump -
pe luego y se recupera el producto, después de lo
cual pueden añadirse ácido acético, agua y peróxi -
do de hidrógeno al ácido sulfúrico y al agua que
permanecen en el recipiente de reacción 10, y re -
petir el procedimiento.

20. Cuando el procedimiento se aplica de mo -
do continuo, el ácido acético, el peróxido de hi -
drógeno y el agua se introducen continuamente en -
el recipiente de reacción 10, y la solución produc -
to se retira del depósito de producto 42 por la -
25. tubería 48 provista de una llave de cierre 50. En
el funcionamiento continuo, la temperatura y pre -
sión del recipiente de reacción será tal que los -
ingredientes de reacción tengan un tiempo de per -
manencia en dicho recipiente comprendido entre -

30. 10 minutos y una hora, y el producto se extraerá



del depósito 42 en una proporción tal que mantenga un nivel relativamente constante de producto en este depósito.

5. Tanto si el procedimiento se aplica intermitentemente como si se utiliza de modo continuo, periódica o continuamente se retiran pequeñas cantidades de mezcla de reacción, para impedir la posible acumulación de impurezas, especialmente metales pesados, que catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno y del ácido peracético. De modo sorprendente, en muchos casos es posible obtener un rendimiento elevado de ácido peracético y un reducido arrastre de peróxido de hidrógeno, por simple destilación, omitiendo la columna fraccionadora 36.
- 10.
- 15.

- Como método variante adicional para la aplicación del procedimiento de este invento, la reacción puede realizarse en un recipiente, y la vaporización de un producto perácido en otro, como se desee.
- 20.

- El procedimiento a que este invento se refiere, funciona eficientemente para producir soluciones acuosas de perácido altamente útiles, partiendo de los ácidos alifáticos inferiores saturados, ácido acético, ácido propiónico y ácido fórmico. Los ácidos pueden introducirse bien en solución acuosa a concentraciones de alrededor del 50% o superiores, o en forma anhidra al estado de ácido o del anhídrido correspondiente. Normalmente, se hallarán presentes en la mezcla de reacción en la-
- 25.
- 30.



proporción de 5 a 50% aproximadamente.

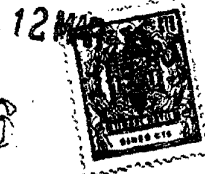
- El peróxido de hidrógeno puede introducirse esencialmente, a cualquier concentración deseada. Normalmente, se introducirá en solución acuosa a una concentración de 20 a 100 % aproximadamente de peróxido de hidrógeno, y con preferencia a una concentración de 35 a 55% aproximadamente de peróxido de hidrógeno. La cantidad empleada será de alrededor de 0,3 a 5 moles y con preferencia de 0,4 a 0,8 moles, por mol de ácido alifático inferior; en los casos en que se desee proporcionar un producto de reacción que contenga una gran proporción de ácido alifático, es evidente que se empleará una cantidad inferior de peróxido de hidrógeno con respecto al ácido alifático inferior, para que solamente esta pequeña cantidad de peróxido sea la susceptible de formarse, correspondiéndole al oxígeno activo del peróxido de hidrógeno.
- Si se emplea menos de 0,3 mol de peróxido de hidrógeno por mol de ácido alifático, se formará en el producto una concentración indeseablemente reducida de ácido peracético. Si se introduce apreciablemente más de un mol de peróxido de hidrógeno, no reaccionará todo él, y el exceso permanecerá para reaccionar con el ácido alifático posteriormente añadido.
- El ácido de arrastre del agua, que con preferencia será el ácido sulfúrico, se empleará en la proporción de alrededor de 5 a 20 % de la solución, y normalmente se introducirá en forma de ácido
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- concentrado. Si se emplea menos de alrededor del 5% de este ácido en el medio de reacción, la reacción del ácido alifático en el peróxido de hidrógeno será indebidamente lenta. Si se halla presente en una proporción superior al 20% aproximadamente, será preciso que se halle presente una cantidad excesiva de agua, con objeto de proporcionar la proporción de la misma deseada en el producto de reacción, después de la separación del producto de vaporización.
- 5.
10. Esto significa que un volumen demasiado elevado de reactor quedará ocupado por el ácido sulfúrico y el agua, y que se producirá un reducido volumen de producto por unidad de volumen del reactor.

- Otros ácidos catalíticos y de arrastre del agua susceptible de utilizarse en lugar del ácido sulfúrico, comprenden otros ácidos enérgicos de punto de ebullición superior a 150°C a la presión atmosférica, tal como el ácido ortofosfórico, el ácido metafosfórico y los ácidos alcohol y aril sulfónicos, el ácido trifluoracético, y las resinas de intercambio de cationes tales como los copolímeros sulfonados de estireno-divinilbenceno, y similares.
- 15.
20. El sulfato sódico, el sulfato de molibdeno y el sulfato de calcio, juntos con cualquier ácido enérgico que hierva por encima de 150°C, funcionarán también adecuadamente.
- 25.

- El agua se halla presente en la mezcla de reacción en la proporción de 20 a 75% aproximadamente. Es importante proporcionar una cantidad de agua que fije todo el ácido catalítico y de arrastre de-
- 30.



agua presente, y proporcione además un exceso para la vaporización con el perácido alifático y el ácido alifático para obtener un producto sin peligro y útil. Normalmente, este agua se introducirá en mezcla con el ácido alifático y/o el peróxido de hidrógeno altamente concentrados, y añadir el agua separadamente.

Las soluciones ácido peracético que contienen hasta el 50% en peso de ácido peracético, y las soluciones ácido peracético/agua, con hasta el 70% en peso por 100 del perácido, no son detonables. Cuando el peróxido de hidrógeno líquido se halla presente en la mezcla líquida, para cada 1% de este material, se requiere el 2% menos de perácido para alcanzar el límite detonable. Las composiciones líquidas de los sistemas del recipiente de reacción y del producto antes citadas, no están comprendidas entre los límites detonables.

La temperatura a que esta reacción se aplica, es de 20 a 80°C, y, con preferencia alrededor de 30 a 60°C. Si la reacción se lleva a cabo por debajo de unos 20°C, la reacción será demasiado lenta y la vaporización del producto precisará un vacío innecesariamente elevado. Si la temperatura es demasiado elevada, puede presentarse una pérdida indebida de oxígeno activo en el sistema.

La presión a que la reacción y la vaporización se llevan a cabo en el procedimiento continuo y en el procedimiento intermitente en el que los vapores se separan de la mezcla de reacción,-



- será de aproximadamente 15 a 350 y con preferencia de 20 a 130 mm de mercurio. Las presiones inferiores se precisan con las temperaturas más bajas de reacción. Es importante que la presión empleada -
5. con una temperatura dada, sea la presión en que - el perácido alifático inferior, el ácido alifático inferior y el agua se destilen selectivamente, dejando el ácido de arrastre del agua y el agua - comprendida, sin alterar. Es importante bien, que
10. estos tres materiales, a saber el perácido, el ácido alifático y el agua, se vaporicen juntos, con objeto de que el perácido no se halle presente en una concentración demasiado elevada en ninguno de los recipientes de reacción, en los vapores del -
15. producto ni en el destilado.

- La reacción normalmente, se realizará - en un período comprendido entre unos 10 minutos y una hora y, con preferencia, en 10 a 30 minutos - aproximadamente. La permanencia de los ingredien-
20. tes de reacción en el recipiente de la misma, durante apreciablemente menos de 10 minutos, proporciona una baja conversión de oxígeno activo del peróxido de hidrógeno en oxígeno activo del perácido, mientras que no hay razón para permitir que la -
25. mezcla de reacción permanezca en el recipiente de la misma, durante más de una hora aproximadamente.

- Los ejemplos siguientes que se hacen figurar por vía de aclaración de este invento solamente no deben considerarse en modo alguno como -
30. limitación del alcance del mismo.



EJEMPLO 1 -Método continuo- 9.8 % de ácido sulfúrico.

- En un matraz de 250 cc provisto de tubo de destilación acoplado a un sistema de receptor y vacío se cargaron 25 g de ácido acético glacial, -
5. 0,05 g de ácido dipicolínico (estabilizador de oxígeno activo) y 10 g de ácido sulfúrico de 96 %. Se añadieron 65 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 11,6 %, y la temperatura de la solución se elevó a 45°C durante 30 minutos. Luego el sistema de reacción se evacuó parcialmente a una presión total de 74 mm de mercurio, en cuyo punto empezó la destilación. Se añadieron peróxido de hidrógeno acuoso y ácido acético en las proporciones anteriores, a un ritmo tal que se conservó el nivel primitivo de líquido en el recipiente de reacción. Se separaron -
10. continuamente del sistema 200 g por hora de destilado, a la temperatura y presión indicadas proporcionando un tiempo de reacción de 30 minutos. El destilado tenía la composición siguiente: 10,3 % -
15. de ácido peracético, 21,7 % de ácido acético, 0,3% de peróxido de hidrógeno y 67,7 % de agua.
- 20.

- Las condiciones de temperatura y presión -
- empleadas, fueron tales que el ácido peracético, -
- el ácido acético y el agua hervían juntos. En ningún momento se demostró una concentración elevada
25. e indebida de oxígeno activo presente en la mezcla de reacción, los vapores de la misma o el destilado.

EJEMPLO 2 -Método continuo- 19.5 % de ácido sulfúrico

30. Utilizando el aparato y el procedimiento -



- descritos en el ejemplo 1, se cargaron en el recipiente de reacción los materiales siguientes: 25 g de ácido acético glacial, 0,05 g de ácido dipicolínico, 20 g de ácido sulfúrico (título 96 %) y 54,9 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 13,8 %. La mezcla de reacción se conservó a 45°C durante 20 minutos antes de empezar la destilación a 59 mm de mercurio. Durante la destilación, el nivel del líquido en el recipiente de reacción se conservó por la adición continua de peróxido de hidrógeno acuoso y ácido acético en las proporciones anteriores. Se separaron del sistema continuamente, 300 g/hora de destilado de la composición a continuación indicada, dando un tiempo de reacción de 20 minutos; 17,2 % de ácido peracético, 30,9 % de ácido acético, 0,4% de peróxido de hidrógeno y 51,5 % de agua.

15. EJEMPLO 3 -Método continuo- 17 % de ácido ortofosfórico.

- Utilizando el aparato y el procedimiento descritos en el ejemplo 1, se cargaron los materiales siguientes en el recipiente de reacción: 29,2 g de ácido acético glacial, 0,05 g de ácido dipicolínico, 19,5 g de ácido ortofosfórico al 85 % y 51,3 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 22 %. La mezcla de reacción se conservó a 45°C durante 45 minutos, antes de empezar la destilación a 59 mm de mercurio. Durante la destilación, se introdujeron continuamente peróxido de hidrógeno acuoso y ácido acético en las proporciones anteriores, para mantener el nivel del líquido. Se retiraron conti-



namente del sistema, dando un tiempo de reacción -
de 45 minutos, 133 g por hora de destilado de la com-
posición siguiente: 20,8 % de ácido peracético, -
28,8 % de ácido acético, 0,8 % de peróxido de hidró-
geno y 49,6 % de agua.

5.

EJEMPLO 4 -Método intermitente- 8,8 % de ácido sulfú-
rico.

Utilizando el aparato descrito en el ejemplo
1, se cargaron en el recipiente de reacción los mate-
riales siguientes: 53, g de ácido acético glacial, -
0,05 g de ácido dipicolínico, 10 g de ácido sulfúri-
co al 96 % y 46 g de peróxido de hidrógeno acuoso al
43,4 %. La mezcla de reacción se conservó durante 30
minutos a 45°C, antes de empezar la destilación. La
tercera parte de la mezcla se destiló en 10 minutos
a 35 mm de mercurio sin añadir peróxido de hidrógeno
acuoso ni ácido acético adicionales al contenido en-
reacción. La destilación se interrumpió en este mo-
mento. El destilado tenía la composición siguiente:
43 % de ácido peracético, 36 % de ácido acético, 1 %
de peróxido e hidrógeno y 20 % de agua.

10.

15.

20.

EJEMPLO DE REFERENCIA 5 - Método intermitente- 1 % -
de ácido sulfúrico- Cantidad inferior a la precisa.

Para mostrar la importancia de utilizar como
mínimo aproximadamente el 5 % indicado de ácido enér-
gico de arrastre del agua, se realizó el procedimien-
to del ejemplo 4, utilizando sólo el 1 % de ácido -
sulfúrico con preferencia a las cantidades antes ci-
tadas, utilizando también el aparato descrito en el
ejemplo 1, y cargándose los materiales siguientes -

25.

30.

12 MAR
285966



- en el recipiente de reacción: 53 g de ácido acético glacial, 0,05 g de ácido dipicolínico, 1 g de ácido sulfúrico al 96 % y 46 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 43,4 %. La mezcla de reacción se conservó durante 30 minutos a 45°C, antes de empezar la oscilación. La tercera parte de la mezcla se destiló en 10 minutos a la presión de 77 mm de mercurio, sin añadir al recipiente de reacción peróxido de hidrógeno acuoso ni ácido acético adicionales. El destilado tenía la composición siguiente: 14 % de ácido peracético, 37 % de ácido acético, 1 % de peróxido de hidrógeno y 47,9 % de agua.
- EJEMPLO de referencia 6 -Método continuo- 1 % de ácido sulfúrico- Cantidad inferior a la precisa.
5. Para mostrar la importancia de utilizar como mínimo aproximadamente el 5 % de ácido energético de arrastre del agua, se realizó el procedimiento del ejemplo 1 empleando solamente 1 % de ácido sulfúrico con preferencia a las proporciones indicadas. Utilizando también el aparato y el procedimiento descritos en el ejemplo 1, se cargaron en el recipiente de reacción los materiales siguientes: 24,4 g de ácido acético glacial, 0,05 g de ácido dipicolínico y 1 g de ácido sulfúrico. Se añadieron 74 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 9,3 % y la temperatura de la solución se elevó a 45°C durante 2 horas. La presión total se redujo en este momento a 65 mm de mercurio y en estas condiciones empezó la destilación. Se añadieron peróxido de hidrógeno acuoso y ácido acético en las pro-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

porciones anteriores, a un ritmo adecuado para mantener el lugar primitivo de líquido en el recipiente de reacción. Se extrajeron continuamente del sistema a la presión y temperatura indicadas, dando un tiempo de reacción de 120 minutos, 50 g por hora de destilado, que tenía la composición siguiente: 4,4 % de ácido paraoxético, 20,2 % de ácido acético, -- 0,3 % de peróxido de hidrógeno y 75,1 % de agua.

RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS DE PRODUCCIÓN CONTINUA

INTERMITENTE

Ejemplos	1	2	3			
Peso de la composición %	Reactor (a) Destilado	Reac. Dest.	Reac. Dest.			
Acido paraoxético	4.2	10.3	5.4	17.2	8.1	20.
Acido acético	21.2	21.7	19.0	30.9	19.5	28.
Peróxido de hidrógeno (100%)	6.1	0.3	4.09	0.4	8.0	0.8
Agua	58.7	67.7	51.2	51.5	47.4	49.
Acido dipicolínico	0.05	--	0.05	--	0.05	--
Acido concentrado	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄		
Acido concentrado %	9.8	--	19.5	--	17.0	--
Método	Continuo	Continuo	Continuo	Continuo	Continuo	
Tiempo de permeancia (b)	30.		20		45	
Temperatura de destilación °C	45.		45.		45	
Presión de destilación, mm de mercurio.	74		59		59	

(a) Composición al iniciarse la destilación
 (b) Tiempo para destilar 100 g de producto.

12

255000

	4	5	6
	Reactor Destilado	Reactor Destilado	Reactor Destilado
	26.0	7.7	14.0
	43.0		2.5
	28.0	45.0	25.5
	36.0		20.2
	37.1		
	9.0	20.5	1.0
	1.0		6.6
	28.2	25.8	64.4
	20.0		75.1
	0.05	0.05	0.05
	--	--	--
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
	8.8	1.0	1.00
	--	--	--
	Intermitente	Intermitente	Continuo
	30	30	120
	45	45	45
	36	77	65



La tabla resume los resultados de los ejemplos. Los datos de los ejemplos 1 a 3 muestran que la reacción continua empleando las cantidades indicadas de ácido sulfúrico o ácido fosfórico, produce soluciones útiles de perácido que no contienen catalizador y solo conservan cantidades despreciables de peróxido de hidrógeno, en un tiempo de reacción económicamente corto. El ejemplo 4 indica que la reacción de este invento puede realizarse de modo intermitente a temperaturas moderadas y en un tiempo tan reducido como 30 minutos para producir un producto final libre de peligros y de concentración elevada de perácido.

Los ejemplos de referencia 5 y 6, empleando en la aplicación del procedimiento de este invento la cantidad convencional de agente catalítico de 1 % de ácido sulfúrico, inferior a la precisa en el caso considerado, demuestra que en una reacción intermitente, el ejemplo 5, en solo 30 minutos, se formó el 14 % de ácido peracético, comparado con el 43 % del ejemplo 4, utilizando la cantidad de ácido indicada. En el ejemplo 6, cuando la reacción de este invento en el procedimiento continuo se realizó con el empleo de solamente el 1 % de ácido sulfúrico, aun cuando el tiempo de permanencia fué de dos horas, en el producto de la reacción solo figuraba el 4,4 % de perácido. Esto se compara con el ejemplo 1, en el que el 10,3 % de perácido se obtuvo en solo 30 minutos. Estos ejemplos demuestran las ventajas en tiempo de reacción y en rendimiento, obteni

285966

- 22 -



- das con el procedimiento de este invento.
- Se observará también que los productos de -
reacción del procedimiento de este invento, no cong-
tituyen mezclas detonables y que pueden manejarse -
5. sin peligro y sin precauciones especiales. Además, -
estos productos no contienen catalizador de forma -
ción de perácido, y sóloamente poseen cantidades des-
preciables de peróxido de hidrógeno. Esta rápida -
10. producción de perácido en un sistema exento de ries-
gos y que proporciona productos libres de materia -
les secundarios perniciosos, hace posible ampliar -
el empleo de los perácidos de este tipo a reaccio-
nes para las cuales estaban prohibidos hasta ahora.
Así, es posible reducir el coste de la epoxidación
15. y de la hidroxilación y de las reacciones análogas,
tanto a causa de los gastos reducidos de la reacción
de preparación del perácido, como por la evitación -
de desperdicio de peróxido de hidrógeno.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarlo en la -
práctica, debe hacerse constar que las disposicio -
nes anteriormente indicadas son susceptibles de mo-
dificaciones de detalle, en cuanto no alteren su -
25. principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de Patente -
presentada en norteamérica con fecha 4 de abril de -
1962 bajo el nº 185.063 acogéndose, por lo tanto, -
a los beneficios que conceden los Convenios Interna
30. cionales en vigor y siendo lo que constituye la -



esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, - "Procedimiento de obtención de perácidos alifáticos saturados", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª. "Procedimiento de obtención de perácidos alifáticos saturados", inferior por reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido alifático inferior correspondiente, caracterizado por hacerse reaccionar alrededor de 0,3 a 5 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido alifático inferior de 20 a 80°C, en una mezcla de reacción que contiene de 5 a 20 % en peso de un ácido enérgico para el arrastre del agua, y de 20 a 75 % de agua; un producto de reacción que contiene perácido, ácido alifático inferior y agua, se vaporiza de la mezcla de reacción resultante, a una presión de 15 a 350 mm de mercurio aproximadamente, y a una temperatura de alrededor de 20 a 80°C, y se recoge el producto de reacción.
10. 2ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el ácido enérgico de arrastre del agua, es el ácido sulfúrico.
15. 3ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el ácido enérgico de arrastre del agua, es el ácido fosfórico.
20. 4ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque se hacen reaccionar 0,4 a 0,8 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido alifático inferior, de 30 a 60°C, en presencia de 10 a 20%, en peso, de ácido sulfúrico, y el producto de reacción se vaporiza desde la mezcla de reacción, -
25. 30.

285966

- 24 -



12 MAR 1963

a una presión de aproximadamente 20 a 130 mm de mercurio, y a una temperatura de 30 a 60°C aproximadamente.

5. 5ª. Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizado porque el ácido alifático inferior, saturado que se hace reaccionar, es el ácido acético y el perácido producido es el ácido peracético.
10. 6ª. Procedimiento de obtención de perácidos alifáticos saturados, inferiores, según un proceso continuo por reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido alifático inferior correspondiente, caracterizado por proporcionarse una mezcla de reacción que contiene alrededor de 5 a 20 % en peso de un ácido energético para el arrastre del agua, de 20 a 75 % en peso de agua, peróxido de hidrógeno y ácido alifático inferior; dicha mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 20 a 80°C aproximadamente y a una presión de 15 a 350 mm de mercurio; se añaden continuamente a dicha mezcla de reacción,
20. ácido alifático inferior, peróxido de hidrógeno y agua; dichos peróxido de hidrógeno y ácido alifático inferior se añaden en las proporciones de 0,30 a 1,1 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido alifático inferior; el ácido alifático inferior y el agua se añaden en cantidad adecuada para mantener el ácido energético de arrastre del agua de la mezcla de reacción, en la concentración indicada de 5 a 20 % en peso, y el agua en la mezcla de reacción alrededor de 20 a 75 % en peso; el perácido, el ácido alifático inferior y el agua se vaporizan juntos
- 30.

285966

- 25 -



y el material vaporizado se recupera en un destilado, en forma de producto de reacción.

5. 7ª. Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el ácido energético de arrastre del agua es el ácido sulfúrico.

8ª. Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el ácido energético de arrastre del agua es el ácido fosfórico.

10. 9ª. Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado por introducirse de 0,4 a 0,8 moles de peróxido de hidrógeno, por mol de ácido alifático inferior; el ácido energético de arrastre del agua, es el ácido sulfúrico, y la reacción y la vaporización del perácido, el ácido alifático inferior y el agua se realiza de 30 a 60°C y de 20 a 130 mm de mercurio.

20. 10ª. Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque el ácido alifático inferior reaccionado es el ácido acético, y el perácido producido es el ácido peracético.

11ª. "Procedimiento de obtención de perácidos alifáticos saturados"; tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25. Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 MAR 1963

FMC CORPORATION,

GOMEZ ALERO Y MODEI

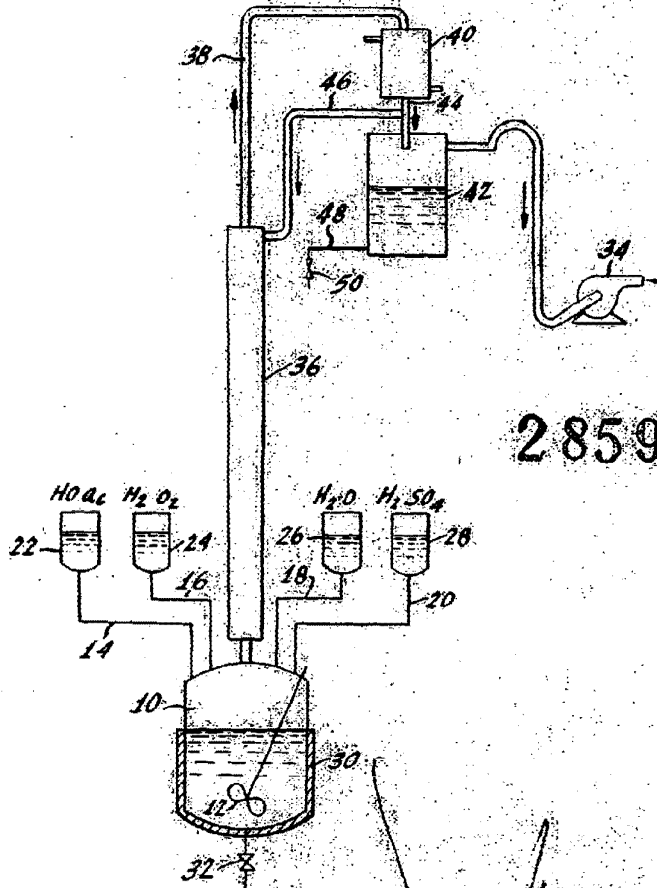
42

SPAIN

FMC CORPORATION.

HOJA UNICA

ESCALA VARIABLE



285966

Madrid, 12 MAR. 1963

GÓMEZ ALEDO Y MOJER