

317254

PATENTE DE INTRODUCCION.

Order Letter No. 1329.

317254

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de ácidos
peroxicarboxílicos"



Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residen
te en 633 Third Avenue, New York 20, New York, -
EE.UU. de A.

Este invento se refiere a la prepara
ción de peroxiácidos orgánicos por reacción de
sus anhídridos o haluros de ácido orgánico pre-
cursores con soluciones acuosas de alcalinas de
5. peróxido de hidrógeno.

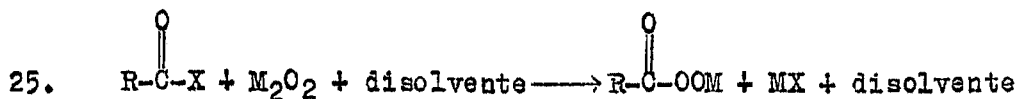
317254

Los peroxiácidos orgánicos, como el ácido

peracético y el ácido perbórmico, son bien conocidos como agentes oxidantes en la preparación de compuestos de oxirano. No obstante, algunos compuestos de

- 5. oxirano no se pueden producir por oxidación con los ácidos peroxycarboxílicos inferiores y necesitan un agente oxidante más poderoso, tal como ciertos ácidos peroxycarboxílicos de peso molecular elevado, v.g.,- ácidos peroxycarboxílicos aromáticos. A pesar de que
- 10. los ácidos inferiores se hallan disponibles en el mercado, los peroxiácidos aromáticos y alifáticos de peso molecular elevado no suelen encontrarse disponibles debido al costo relativamente alto de su producción. Este elevado precio se debe a que las velocidades de reacción, para su producción, son relativamente pequeñas siendo además los procedimientos conocidos de poca selectividad.

Un método de producir peroxiácidos es reaccionando un haluro de acilo orgánico con una solución de peróxido de metal alcalino en presencia de un disolvente y sometiendo la mezcla a acidulación para recobrar el ácido. Esta reacción se ilustra mediante la ecuación siguiente:



en la que R es un radical orgánico

X es un átomo de halógeno

M es un metal alcalino



- 30. A pesar de que se han empleado muchos disolventes, v.g., alcohol etílico, alcohol metílico, -

tetrahidrofurano, dioxano, dietil éter, monoclorobenceno y benceno, la reacción es invariablemente larga y de bajo rendimiento.

5. Un objeto de este invento es la preparación de peroxiácidos orgánicos de peso molecular elevado incluyendo los peroxiácidos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos a partir de sus precursores de anhídridos y haluros de acilo en producciones virtualmente cuantitativas y con una sensible reducción en el tiempo empleado en la reacción. En el transcurso de la descripción del presente invento se pondrán de manifiesto éste y otros de sus objetos.

10. De acuerdo con el presente invento, se produce un ácido peroxicarboxílico reaccionando el precursor de haluro o anhídrido de acilo del ácido peroxi-carboxílico con una solución acuosa de peróxido de - metal alcalino que contiene aproximadamente el 1% en peso, y preferiblemente entre el 1 y el 3%, de oxígeno activo en presencia de un alcohol terciario alifático soluble en agua en cantidades de aproximadamente un 5% en peso por lo menos y recobrando el ácido peroxicarboxílico de la mezcla de la reacción.

15. La mezcla de la reacción puede ser bien homogénea o heterogénea, dependiendo de la solubilidad - del alcohol terciario y de la sal de metal alcalino del peroxiácido en la mezcla de la reacción acuosa. Los alcoholes terciarios que tienen una solubilidad limitada en agua, pero por encima del 5% en peso, tal como el alcohol amilo terciario, dan siempre por re-
20. resultado sistemas de reacción heterogénea.



317254

- Los alcoholes terciarios alifáticos que se han hallado eficaces como promotores de la reacción son aquellos que tienen una solubilidad en agua por encima del 5% en peso. Los preferidos son: el alcohol butílico terciario y el alcohol amílico terciario. No se han encontrado eficaces como promotores de la reacción los alcoholes que tienen solubilidad en agua inferior al 5% en peso. Por ejemplo: cuando se emplea en este proceso etil-3-pentanol-3 ha dado por resultado unas producciones extremadamente bajas; este alcohol terciario es virtualmente insoluble en agua.
- 5.
- 10.

- De preferencia, se emplea alcohol terciario en una proporción en peso de 2:1 a 5:1 con respecto al precursor de haluro o anhídrido de acilo. Se pueden emplear mayores cantidades de alcohol terciario, pero esto no ofrece ventaja alguna. Se pueden emplear los alcoholes terciarios en cantidades inferiores a la proporción en peso de 2:1 pero las producciones se vuelven progresivamente más bajas.
- 15.
- 20.

- Al poner en práctica el procedimiento, la solución de peróxido de metal alcalino se consigue mezclando una solución diluida de uno o más hidroperóxidos de metal alcalino con una solución de peróxido de hidrógeno en proporciones adecuadas. También se puede preparar disolviendo en agua el peróxido de metal alcalino. En cualquier caso, la solución resultante es la misma y contiene cantidades equivalentes de metales alcalinos y peróxido. Después de esta operación, se introduce el alcohol terciario en la solu
- 25.
- 30.



- ción preparada de peróxido alcalino, seguido de la adición del cloruro de acilo o del anhídrido de ácido con enfriamiento adecuado para mantener la temperatura a 20°C. o inferior. La reacción resultante -
5. se completa en un periodo que oscila entre 15 y 60 minutos, dependiendo de la reactividad del cloruro de ácido o del anhídrido de ácido empleado. El ácido peroxicarboxílico se recobra de la mezcla de la reacción en cantidades extremadamente altas.
10. La solución de peróxido de metal alcalino - deberá tener un contenido de oxígeno activo del 1% por lo menos y, preferiblemente, del 1 al 3% en peso. Se pueden emplear contenidos más altos de oxígeno activo si la sal del ácido peroxicarboxílico producido tiene suficiente solubilidad en la mezcla de
15. la reacción. Se deberá evitar el empleo de soluciones de peróxido que tenga un contenido excesivamente alto de oxígeno activo porque evitan que la sal del ácido peroxicarboxílico se disuelva en la mezcla de la reacción; las mezclas semifluidas espesas resultantes dificultan la agitación y hacen que la
20. operación sea demasiado laboriosa y complicada. Cuando el contenido de oxígeno activo de la solución de peróxido alcalino es inferior al 1%, el cloruro de -
25. acilo tiene una tendencia a hidrolizar para producir el ácido carboxílico correspondiente reduciendo así la producción del ácido peroxicarboxílico como producto. Con un contenido de oxígeno activo superior al 1%, se elimina virtualmente la hidrólisis del ha-
30. luro de acilo precursor.



La reacción se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas comprendidas entre -10°C y $+20^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente entre 0°C y 10°C . También se pueden emplear temperaturas más altas de reacción. No obstante,

5. te, a medida que la temperatura aumenta, decrece la estabilidad de las sales de los peroxiácidos orgánicos y pueden convertirse con más facilidad a los ácidos carboxílicos orgánicos resultantes. Por consiguiente, se debe condicionar el empleo de temperaturas más altas a la estabilidad de la sal metálica -
10. particular del peroxiácido orgánico que se esté produciendo. Se pueden emplear temperaturas inferiores a 0°C sin temor de que aumente la descomposición del producto. No obstante, a medida que la temperatura -
15. baja, decrece la solubilidad de la sal del peroxiácido orgánico. Esto da por resultado la formación de - lechadas espesas que son objetables porque evitan - que se pueda remover bien la mezcla y son difíciles de manejar. Se puede evitar la formación de lechadas espesas a esas temperaturas bajas reduciendo la proporción de reactantes a alcohol terciario, pero esto no es de desear puesto que la capacidad de producción de cualquier reactor disminuye en consecuencia.
- 20.

- Los haluros de acilo y anhídridos de ácido -
25. orgánicos que se pueden reaccionar de acuerdo con este procedimiento son aquellos que contienen residuos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos. Estos residuos pueden ser no substituídos o substituídos con grupos tales como los haluros, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{N}$, o grupos metoxi. Los residuos aromáticos y cicloalifáticos -
- 30.



- pueden substituirse también con grupos alifáticos. - Los haluros o anhídridos pueden ser bien monobásicos o dibásicos. Los haluros de acilo carboxílico monobásicos que se pueden emplear comprenden el cloruro de benzoilo, bromuro de isobutirilo, cloruro de naftoilo, cloruro de octanoilo, cloruro de laurilo, cloruro de ciclohexanocarbonilo y bromuro de benzoilo. Los anhídridos monobásicos que se pueden emplear comprenden el anhídrido de ácido benzoico, anhídrido del ácido isobutanoico. Los anhídridos dibásicos que pueden usarse comprenden anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico. Los haluros dibásicos que pueden emplearse comprenden el cloruro succínico, cloruro ftálico, cloruro sebacílico y cloruro adipílico. Además, los haluros de ácido carboxílico substituídos que se pueden reaccionar de acuerdo con este procedimiento comprenden el cloruro de clorobenzoilo, cloruro de α -clorolaurilo, cloruro de nitrobenzoilo, cloruro de cianobenzoilo, cloruro de metoxibenzoilo y bromuro de metilbenzoilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El procedimiento se puede llevar a cabo en tandas o en un proceso continuo. En el caso de que se trate de un proceso continuo, los reactantes de la carga, v.g., el haluro de acilo orgánico o el anhídrido y la solución alcalina de peróxido, se añaden de una forma continua al reactor junto con la preparación de alcohol terciario. Se extrae de una forma continua una parte de la mezcla de la reacción del reactor y se trata para recuperar el ácido peroxicarboxílico.
- 25.
- 30.





- En un procedimiento tradicional de recuperación, el alcohol terciario se separa de la sal de metal alcalino del ácido peroxicarboxílico por destilación u otro medio apropiado y se puede recircular al reactor. En principio se puede añadir suficiente agua a la mezcla de la reacción para disolver totalmente la sal. La destilación a presión reducida supone una ventaja puesto que se pueden emplear temperaturas bajas. La sal de metal alcalino del ácido peroxicarboxílico se convierte al ácido peroxicarboxílico por acidulación con un ácido tal como el ácido sulfúrico o ácido fosfórico y se extrae el ácido peroxicarboxílico así producido con un disolvente orgánico.
5. En una forma de realización preferida del invento la reacción se conduce de modo que al acidularse la mezcla de la reacción, se forma una capa de alcohol terciario que contiene de una forma substancial todo el ácido peroxicarboxílico, separada de una capa acuosa que no contiene de una forma substancial ácido peroxicarboxílico pero que contiene el volumen de las sales inorgánicas producidas in situ. Esto se consigue regulando las cantidades relativas de agua y de alcohol terciario con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido en la mezcla de la reacción dentro de ciertos límites y empleando una mezcla de peróxidos de potasio y sodio. Las condiciones necesarias se obtienen empleando una proporción en peso del alcohol terciario con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido de aproximadamente 2,0:1 a aproximadamente 5:1 (y preferiblemente de 2,25:1 a 3:1), una proporción en peso de la mezcla total de la reacción con respecto al haluro de acilo o anhídrido de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

ácido de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 15:1 (y preferiblemente de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 11:1), y empleando en la solución acuosa de peróxido de metal alcalino como metales alcalinos

5. una mezcla de potasio y sodio en una proporción molar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1 (y preferiblemente 1,5:1 a 2,5:1).

10. Cuando los ingredientes de la mezcla de la reacción se usan en las proporciones indicadas, las sales de ácido peroxicarboxílico que se forman en la mezcla de la reacción permanecen en la reacción, según se ha averiguado. Teniendo las sales de ácido peroxicarboxílico en solución en la mezcla de la reacción a la terminación de la reacción es posible la obtención de una separación repentina de una capa líquida de alcohol terciario que contiene el ácido peroxi de una capa de agua que contiene las sales inorgánicas después de la acidulación de la mezcla de la reacción.

20. En la Figura 1 se ilustra la solubilidad máxima del ácido peroxicarboxílico en la mezcla de la reacción cuando se usa una mezcla de peróxidos de potasio y sodio. La solubilidad de las sales de ácido m-cloroperoxibenzoico se marca por coordenadas en gramos de sal por cien gramos de mezcla de la reacción frente al porcentaje de moles de peróxido de sodio y peróxido de potasio en la mezcla de la reacción. Cuando el porcentaje de moles de peróxido de sodio es cero, solamente está presente en la solución la sal de potasio del ácido m-cloroperoxibenzoico. Se



- Ha hallado que esta sal tiene una solubilidad de aproximadamente $7\frac{1}{2}$ gms./100 gms. de mezcla de reacción - (Punto (a)). Cuando el porcentaje de moles de peróxido de potasio en la mezcla de la reacción es cero, solamente está presente en solución la sal de sodio del ácido m-cloroperóxibenzoico y tiene una solubilidad de algo menos de 5 gms./100 gms. de mezcla de la reacción (punto (b)). No obstante, cuando está presente una solución acuosa de peróxido de sodio y peróxido de potasio en la mezcla de la reacción, ambas sales de sodio y de ácido m-cloroperóxibenzoico se hallan presentes en la solución de una forma simultánea y la solubilidad total de una mezcla de estas sales en solución aumenta hasta 15 gms./100 gms. de mezcla de la reacción (punto (c)). Este aumento tiene lugar cuando la proporción de moles de K_2O_2/Na_2O_2 es de 2:1. Este aumento de solubilidad hace que sea necesario añadir grandes cantidades de agua a la mezcla de la reacción para disolver la sal de ácido peroxycarboxílico, incrementando por tanto el volumen de la mezcla de reacción de una forma considerable. Manteniendo la proporción de agua con respecto al alcohol terciario en la mezcla de reacción dentro de los límites impuestos por las proporciones anteriormente indicadas, la mezcla acidulada de la reacción se separa en una capa superior de alcohol terciario y en una capa inferior de agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La función de la mezcla de iones de sodio y potasio en la mezcla de la reacción tiene un doble fin. En principio, permite que se disuelvan totalmente

30.



- las sales de ácido peroxídico en la mezcla de la reacción sin necesidad de añadir disolvente acuoso. Después permite que las sales inorgánicas de sodio y de potasio formadas durante la acidulación se disuelvan completamente en la parte acuosa de la mezcla de la reacción sin necesidad de tener que añadir un exceso de agua de dilución por encima de la empleada normalmente en la mezcla de la reacción. Cuando se usa bien la sal de ácido peróxido de sodio o de potasio en lugar de una mezcla de ambas sales, no tiene lugar al acidular la separación completa de una capa acuosa y de otra de alcohol terciario. Además, cuando solo se produce una sal de ácido peroxídico y se acidula la mezcla de la reacción sin añadir agua, cristalizan sales inorgánicas por toda la reacción y, además, evitan que tenga lugar la separación completa de la capa de alcohol terciario de la capa de agua. Por el contrario, la producción de sales de ácido peroxídico de sodio y de potasio dan por resultado la disolución de estas sales en el medio de la reacción antes de la acidulación y, después de la acidulación, tiene lugar la disolución de las sales inorgánicas producidas in situ en la capa acuosa.
5. completamente en la parte acuosa de la mezcla de la reacción sin necesidad de tener que añadir un exceso de agua de dilución por encima de la empleada normalmente en la mezcla de la reacción. Cuando se usa bien la sal de ácido peróxido de sodio o de potasio en lugar de una mezcla de ambas sales, no tiene lugar al acidular la separación completa de una capa acuosa y de otra de alcohol terciario. Además, cuando solo se produce una sal de ácido peroxídico y se acidula la mezcla de la reacción sin añadir agua, cristalizan sales inorgánicas por toda la reacción y, además, evitan que tenga lugar la separación completa de la capa de alcohol terciario de la capa de agua. Por el contrario, la producción de sales de ácido peroxídico de sodio y de potasio dan por resultado la disolución de estas sales en el medio de la reacción antes de la acidulación y, después de la acidulación, tiene lugar la disolución de las sales inorgánicas producidas in situ en la capa acuosa.
- 10.
- 15.
- 20.

- En esta forma preferida de realización del invento, suponen una desventaja las cantidades de alcohol terciario superiores a la proporción en peso de 5:1 con respecto al haluro de acilo, puesto que el aumento de contenido de alcohol terciario se obtiene a expensas de tener que emplear menores cantidades de agua. Las cantidades reducidas de agua en la mezcla de
- 25.
- 30.



- la reacción producen la precipitación de los residuos de sal inorgánica en la mezcla final de la reacción, haciendo que sea difícil la separación de la capa de alcohol terciario de la capa acuosa. Si se emplean -
5. cantidades de alcohol terciario inferiores a la proporción en peso de 2,0:1 con respecto al precursor de haluro de acilo o de anhídrido de ácido, habrá una -
10. cantidad insuficiente de alcohol terciario para disolver el producto de ácido peroxycarboxílico después de la acidulación de la mezcla de reacción. Los cristales insolubles resultantes del ácido peroxídico evitarán la separación de la capa de alcohol terciario de la -
15. capa acuosa en la mezcla final de la reacción; en lugar de eso, se producirá una lechada espesa e imposible de elaborar. Además, una cantidad insuficiente de alcohol terciario no facilitará la reacción y reducirá la producción. Las cantidades preferibles de alcohol -
20. terciario en la mezcla de la reacción son las comprendidas en las proporciones en peso de 2,25:1 a aproximadamente 3:1 con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido precursor.

- La cantidad de agua en la mezcla de la reacción es tal, que la proporción en peso de la mezcla total de la reacción final es de aproximadamente 8:1 a
25. aproximadamente 15:1 con respecto al haluro o anhídrido de acilo empleado. Si se emplean proporciones en peso superiores a 15:1, la mezcla final de la reacción, al acidular, no se separa completamente en una capa de alcohol terciario y en otra acuosa. Si se emplean proporciones en peso inferiores a 8:1, la mezcla de la -
- 30.



reacción se torna sobresaturada e incapaz de disolver las sales. La proporción preferida de la mezcla total de reacción con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido es de aproximadamente 9:1 a aproximadamente

5. te 11:1.

Durante la mayor parte de la reacción, algunos cristales de un producto intermedio, tal como peróxido de benzoilo, permanecerán en suspensión en la mezcla de la reacción. No obstante, este producto intermedio se convierte, durante la reacción, en sal de ácido peroxicarboxílico que se disuelve en el medio de la reacción. Por consiguiente, la mezcla final de la reacción es líquida con muy pocos o ningún cristal sin disolver.

10.

15.

Las sales disueltas de metal alcalino mezcladas del ácido peroxicarboxílico se convierten entonces en ácido peroxicarboxílico por acidulación con un ácido como es el ácido sulfúrico o el fosfórico.

20.

En la acidulación, la mezcla de la reacción se separa en dos capas: una de alcohol terciario y otra inferior de agua. La mayor parte del ácido peroxicarboxílico formado en la reacción (generalmente por encima del 95%) se disuelve en la capa superior de alcohol terciario, mientras que los residuos de sal inorgánica producidos in situ se disuelven en la capa acuosa inferior. Entonces se decanta la capa de alcohol terciario de la capa acuosa.

25.

En el caso de que el ácido peroxicarboxílico orgánico que se forma no sea estable en estado seco puro, se puede guardar en la forma en que se

30.



- recupera, v.g., como una solución de alcohol terciario. No obstante, si se hace esto, la solución de alcohol terciario se deberá limpiar lavándola con una solución al 25% de NaH_2PO_4 u otra sal ácida soluble en agua, v.g., $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$, que puede formar una solución acuosa con un peso específico o densidad relativa superior a la de la solución del alcohol para una mayor facilidad de separación. De otra forma, se puede emplear una solución de ácido diluido, tal como una solución al 25% en peso de ácido fosfórico acuoso, para lavar la solución de alcohol. Este lavado separa la pequeña cantidad de impurezas residuales presentes, tal como el peróxido de hidrógeno sin reaccionar y las sales inorgánicas de potasio y de sodio.
5. Sin este lavado, el alcohol terciario no estabiliza el ácido peroxídico.

- Si el ácido orgánico peroxycarboxílico es estable en su estado seco, se puede separar del disolvente alcoholico terciario por medios ordinarios tradicionales. No obstante, es difícil separar y recuperar por destilación normal el alcohol terciario y los ácidos peroxídicos orgánicos inestables y sensibles al calor. Durante la destilación, puede tener lugar una seria descomposición del peroxiácido orgánico y una cristalización posterior aún cuando se conduzca a presiones subatmosféricas y a temperaturas relativamente bajas, v.g., por debajo de 40°C . Además, el peroxiácido orgánico recuperado después de la destilación puede estar contaminado de ambas sales inorgánicas de potasio y de sodio. Esto no es de desear,
- 20.
- 25.
- 30.



317254

puesto que estas sales reducen con frecuencia la estabilidad del producto cristalizado en almacenaje.

- La separación de dichos peroxiácidos orgánicos a partir de su solución de alcohol terciario puede llevarse a cabo en una serie de extracciones selectivas con otros disolventes orgánicos, v.g., benceno, seguido de la separación de la capa de alcohol del disolvente orgánico para que se produzcan los cristales de peroxiácido. No obstante, este procedimiento no es el preferido porque requiere repetidas extracciones - con perdidas inevitables de disolvente, necesita un equipo especial de extracción y su manejo es costoso. Además, se debe conducir una fase de destilación para recuperar el disolvente orgánico del peroxiácido, lo que añade gastos a la recuperación del peroxiácido.

- El método preferido de recuperación de los ácidos peroxicarboxílicos que son sólidos a temperatura ambiente en un estado puro a partir de la solución de alcohol terciario que contiene cantidades pequeñas de sales inorgánicas y el ácido peroxicarboxílico sin una descomposición indebida del ácido, es el siguiente: La solución se carga en una unidad normal de destilación en la que se mantiene un depósito de agua a una temperatura comprendida entre 15-40°C aproximadamente. El alambique se coloca bajo presión subatmosférica por medio de una bomba de vacío en el orden de aproximadamente 12 a aproximadamente 60 mm. Hg. y preferiblemente a una presión que permita la ebullición del agua a la temperatura elegida. Cuando la solución



- de ácido peroxycarboxílico, que se carga en el alambique, se pone en contacto con el agua, la parte de alcohol terciario se evapora rápidamente a la presión subatmosférica en el alambique y se destila por la -
5. parte superior de la columna junto con el vapor de -
agua. Esta mezcla gaseosa se condensa para volverse a
usar y para recuperar el alcohol terciario. El resi-
duo de la destilación, que se forma del ácido peroxi-
carboxílico y de las sales no volátiles, permanece -
10. con el agua residual. Las sales no volátiles solubles
en agua entran en la solución mientras que el ácido -
peroxycarboxílico relativamente insoluble cristaliza
y forma un semifluido cristalino. Estos cristales se
separan del agua por simple filtración, centrifugado,
15. o cualquier otro medio de separación. El agua que se
recobra del filtrado o centrifugado se devuelve a la
base de la unidad de destilación.

- La destilación puede llevarse a cabo bien en tandas o en un proceso continuo. En un proceso conti-
20. nuo, se añade de una forma continua el chorro o corrien-
te de carga al alambique junto con el agua para mante-
ner ésta a un nivel dado. Se extrae de una forma con-
tinua una corriente de residuos del alambique y se -
filtra para recobrar los cristales de ácido y se de-
25. vuelve el líquido acuoso al alambique. Como el líquido
acuoso que permanece después de la separación de los
cristales de ácido contiene algo de sal disuelta, se
purga una parte para evitar la formación y acumulación
de sales inorgánicas en el agua. Además, se debe pro-
30. porcionar un preparado de agua pura para reemplazar a?



317254

agua que no se devuelve al alambique.

- La destilación se conduce a temperaturas de aproximadamente 15 a 40°C y preferiblemente de 15 a 30°C. Se pueden emplear temperaturas por encima de -
5. 40°C, v.g., 60°C con los ácidos peroxídicos mas estables. No obstante, con la mayoría de los peroxiácidos, la descomposición es excesiva a temperaturas altas, v.g., superiores a 40°C y, por lo tanto, estas temperaturas no son de desear. Es posible conducir -
10. la destilación a temperaturas inferiores a 15°C, pero debe aplicarse un vacío mayor al alambique y en general la velocidad de destilación es menor. Por consiguiente, la temperatura que se ha de emplear será aquella que evite la descomposición excesiva del
15. ácido y que no necesite un vacío excesivamente elevado.

- Al llevar a cabo la destilación con butanol terciario como alcohol disolvente, este alcohol forma un azeótropo con el agua, cuyo punto de ebullición es ligeramente menor que el punto de ebullición del
20. butanol terciario solo. Después de la condensación de la mezcla de vapores de la parte alta de la columna de destilación de butanol terciario y agua, se obtiene una solución homogénea. Puesto que este destilado de butanol terciario y agua no se separa por capas, se suele reciclar en el reactor que se emplea
25. para producir el ácido peroxicarboxílico, para utilizar el contenido de alcohol del destilado.

- Al llevar a cabo la recuperación con alcohol amílico terciario como disolvente, los vapores de la
- 30.



parte alta de la columna de destilación se forman de un azeótropo de agua y alcohol amílico terciario que hierve considerablemente por debajo del punto de ebullición del agua o del alcohol amílico terciario en si.

5. Al condensarse los vapores de la parte alta de la columna procedentes del alambique, el alcohol amílico terciario y el agua forman capas inmiscibles separadas en el recipiente colector. La capa de alcohol se separa para reciclar en el reactor para que produzca ácido peroxicarboxílico adicional mientras que la capa de agua se recicla en la base del alambique.

10. Este procedimiento de recuperación puede - ilustrarse de una forma mejor tomando como referencia la Figura 2 de los esquemas adjuntos de un aparato empleado donde el disolvente es alcohol amílico terciario.

15. Se carga a través de la línea 4 en el alambique 2 una solución de alcohol amílico terciario - que contiene ácido peroxicarboxílico. La carga se pone en contacto con un depósito de agua caliente 32 - agitada por un dispositivo de agitación 6. El alambique se calienta por medios tradicionales (no representados) mientras que se mantiene una presión subatmosférica en el alambique por medio de una bomba - de vacío 16 conectada al recipiente 12 a través de -
20. la línea 14. Al ponerse en contacto con el agua caliente, el alcohol de amilo terciario se evapora y - la mezcla de vapores de alcohol de amilo terciario y agua se extraen del alambique por la línea superior
25. 8, pasan por el condensador 10 donde la mezcla se -
- 30.



317254

condensa y recoge en el recipiente 12. El destilado se decanta en el recipiente 12 en una capa superior de alcohol y en otra inferior acuosa, sacándose el alcohol del recipiente 12 a través de la línea 36 -

5. para volverse a usar, mientras que el agua se extrae de dicho recipiente 12 por la línea 18 y se devuelve a la base del alambique.

- El ácido peroxycarboxílico que tiene una solubilidad limitada en el agua permanece en el residuo de la destilación y forma cristales insolubles -
10. en el depósito de agua. Las sales inorgánicas del residuo, por el contrario, son solubles en agua y se disuelven en el depósito acuoso. Los cristales de ácido 34 forman un semifluido que se extrae por la línea 20
15. pasando a un separador 22 que puede ser un filtro o centrifugadora u otro dispositivo apropiado para separar el líquido de los sólidos. Los cristales de ácido peroxídico se extraen por el dispositivo 24 -
20. mientras que la corriente acuosa se hace pasar por la línea 26 y la línea 38, de regreso al alambique. Puesto que el efluente acuoso que se devuelve al alambique contiene una pequeña proporción de sal, se deberá purgar de una forma periódica y parcial por medio de un dispositivo no representado para evitar
25. la formación y acumulación de sal inorgánica. El agua complementaria necesaria para mantener el nivel de depósito en el alambique se añade por los conductos 30 y 38 al alambique 2.

30. Con butanol terciario como disolvente de alcohol terciario, no se obtiene una separación de capas



de alcohol y agua en el recipiente 12. En este caso, no se utiliza la línea 18. En lugar de esto, se mantiene el nivel en el depósito acuoso del alambique - añadiendo agua a través del conducto 30 y se extrae una mezcla de butanol terciario y agua del conducto 36 en lugar de una fracción de alcohol puro.

Los ácidos peroxycarboxílicos que se pueden recobrar por este procedimiento son aquellos que sean sólidos en la temperatura ambiente y sean relativamente insolubles en agua. Estos ácidos peroxycarboxílicos que tienen una solubilidad en agua que no excede del 2% en peso, se recuperan fácilmente en grandes cantidades, según se ha descubierto. No obstante, al aumentar la solubilidad del ácido peroxycarboxílico en agua, se disuelve proporcionalmente más ácido en el agua y se obtiene menos en forma cristalina. Si el líquido acuoso obtenido después de la extracción de los cristales de ácido peroxycarboxílico se devuelve al agua del alambique en un proceso continuo, se puede reducir al mínimo la cantidad de ácido perdido.

Se dan como ejemplos de ácidos peroxycarboxílicos que se pueden obtener de esta forma los ácidos cloroperoxibenzoico, peroxinaftoico, peroxidecanoico, peroxiláurico, peroxipalmítico, ciclohexanomonoperoxidicarboxílico, diperoxisebácico, cianoperoxibenzoico, *p*-peroxitoluico, *m*-peroxitoluico, *p*-butylter-peroxibenzoico y 3-bromociclohexanoperoxycarboxílico.

Los ejemplos siguientes se ponen a título -



de ilustración solamente no se intenta con ellos limitar el alcance del presente invento.

EJEMPLO 1.

- En un matraz de litro de tres cuellos, equipado con un agitador, se pusieron 10,5 gms de hidróxido de sodio disuelto en 100 ml. de agua destilada. La solución se enfrió a +2° a +6°C y se añadieron 9,0 gms de peróxido de hidrógeno al 50 % lentamente con agitación vigorosa. Entonces se añadieron 85 gms de alcohol butílico terciario. Durante estas adiciones, se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción de 2° a 6°C enfriando el matraz con la reacción en un baño de hielo. Entonces se añadieron lentamente 17,5 gms de benzoylcloruro en un periodo de 15 minutos. Se agitó la mezcla de la reacción durante 15 minutos más a una temperatura entre 2° y 6°C. Entonces se diluyó con agua para disolver todo el peroxibenzoato sódico formado y se analizó su composición.
- Se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar presente por titración de sulfato cérico y la de peroxiácido por titración con tiosulfato sódico 0,1N, según se describe con detalle en "Química Analítica", 20, 1061 (1.948). Se analizó una parte alicuota de la mezcla acuosa por este método y se demostró que se habían obtenido 17,1 gms de ácido peroxibenzoico, dando una producción del 99,6%, basada en el cloruro de benzoyl alimentado. Solamente había presente 0,15 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar en la mezcla de la reacción al final de la operación.



El alcohol butílico terciario empleado como disolvente de reacción se recuperó por destilación a presión reducida, para volverse a usar.

5. El peróxiácido se aisló acidulando la mezcla acuosa con ácido sulfúrico y extrayendo dicho peroxiácido con un disolvente orgánico. El peroxibenzoico sólido se obtuvo a partir de esta solución por cristalización.

EJEMPLO 2.

10. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se usaron 85 gms de alcohol amílico terciario en lugar del alcohol butílico terciario. Se obtuvieron 16,8 gms de ácido peroxibenzoico, que corresponde a una producción del 97,5 %, basada en el cloruro del ácido empleado.

EJEMPLO 3.

20. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se usaron 14,7 gms de hidróxido de potasio en lugar de los 10,5 gms de hidróxido de sodio. La producción de ácido peroxibenzoico fué de 17,0 gms, que corresponde al 99,0% de producción, basada en el cloruro de benzoilo empleado.

EJEMPLO 4.

25. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se usaron como carga 21,85 gms de cloruro de m-clorobenzoilo. Se obtuvieron 21,5 gms de ácido m-cloroperoxibenzoico, que corresponde a una producción del 99,5%, basada en el cloruro de ácido empleado.

30. EJEMPLO 5.



- Se empleó el mismo procedimiento del -
Ejemplo 1, a excepción de que se usaron como carga
21,85 gms de cloruro de p-clorobenzoilo. Después de
una hora de reacción, se obtuvieron 20,4 gms de -
5. ácido p-cloroperoxibenzoico, con una producción del
95,0%, basada en el cloruro de ácido empleado. Tam-
bién se hallaba presente en la mezcla de la reacción
una pequeña cantidad de peróxido de p-clorobenzoilo.
Se separó por filtración.
10. EJEMPLO 6.
- En un matraz de dos litros con tres cue-
llos, equipado con agitador, se colocaron 63,0 gms -
de hidróxido de sodio disueltos en 630 gms de agua -
destilada. El matraz se enfrió en un baño de hielo.
15. Se añadieron cincuenta y cuatro gms de peróxido de
hidrógeno al 50%, seguidos de 590 gms de alcohol amí-
lico terciario. Entonces se añadieron 131 gms de clo-
ruro de p-clorobenzoilo lentamente mientras se mante-
nía la temperatura de la mezcla de la reacción de 62
20. a 82C. La mezcla se removió durante una hora más a
82C y después se diluyó con 800 gms de agua destila-
da. El alcohol amílico terciario se separó de la mez-
cla de reacción por extracción con tres partes de -
200 ml de benceno.
25. Se analizó la capa acuosa según se des-
cribe en el Ejemplo 1 que contenía 120 gms de ácido
p-cloroperoxibenzoico. La producción de peroxiácido
alcanzó el 94,2%, basada en el cloruro de ácido em-
pleado.
30. Se recobró el alcohol amílico terciario

- 8 SEP. 1975



317254

de la capa de benceno por destilación, para volverse a usar.

5. El ácido p-cloroperoxibenzoico se aisló de la capa acuosa por acidulación con 200 gms de ácido sulfúrico al 20 % y por extracción con tres partes - de 300 ml de éter dietílico.

EJEMPLO 7.

10. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se usaron como carga 21,85 mgs de cloruro de o-clorobenzoilo. El análisis reveló que, después de 30 minutos de tiempo de reacción, la mezcla de la reacción contenía 20,9 gms de ácido o-cloroperoxibenzoico que corresponde a una producción del 97,0%, basada en la carga del cloruro de acilo.

15. Se diluyó la mezcla de la reacción con 200 ml de agua destilada, se aciduló con 70 gms de ácido sulfúrico al 20% y se extrajo dos veces con 150 ml de éter dietílico. La solución de éter se secó mediante $MgSO_4$, anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvieron 20,0 gms de un material cristalino blanco con un ligero olor fenólico, cuyo punto de fusión era de 56°-57°C. Estos sólidos tenían un contenido de oxígeno activo del 9,21 % en peso. Se recristalizó una parte de estos sólidos a partir de isooctano y se analizó:

Resultado: C-48.95%; H-3.41%; Cl-20.47%;

Activo O-9.27%.

Teórico: C-48.7%; H-3.47%, Cl-20.57%;

30. Activo O-9.27%



Se descubrió que el producto era ácido o-cloroperoxibenzoico puro.

EJEMPLO 8.

- En un matraz de un litro con tres cuellos, dotado de un agitador, se colocaron 18,0 gms de hidróxido de sodio disueltos en 140 ml de agua destilada. La solución se enfrió de 2° a 6°C y se añadieron 15 gms de peróxido de hidrógeno al 50 %, empleando una agitación y enfriamiento adecuados.
- 5.
10. Entonces se añadieron 125 gms de alcohol butílico terciario. La temperatura se mantuvo de 2° a 6°C enfriando el matraz en un baño de hielo. Después se añadieron lentamente 43,8 gms de cloruro de lauroilo y se mantuvo la mezcla de 2° a 6°C durante una hora más con agitación adecuada.
- 15.

- Entonces se diluyó la mezcla de la reacción con 200 ml de agua destilada, se aciduló con una solución al 20% de ácido sulfúrico a un pH de 4,0 y se extrajo dos veces con 200 ml de benceno.
20. Se separó la capa de benceno, se secó mediante $MgSO_4$ anhidro y se separó el benceno por destilación a presión reducida. Se obtuvieron 42,0 gms de ácido peroxiláurico crudo, dando el análisis un 94,9%, que corresponde a una producción del 92,8%, basada en la carga del cloruro de ácido. El producto se puede purificar por recristalización en benceno.
- 25.

EJEMPLO 9.

- Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se usó como carga 18,3 gms
- 30.



de cloruro de ciclohexanocarbonilo. Se obtuvieron -
18,0 gms de ácido peroxycarboxílico de ciclohexano -
que corresponden a una producción del 99,8%, basada
en la carga de cloruro de ácido.

5. EJEMPLO 10.

De la misma forma que se describe en el -
Ejemplo 1, se cargó un matraz con 10,5 gms de NaOH,
70 ml de agua destilada, 9,0 gms de peróxido de hi-
drógeno al 50% y 70 gms de alcohol butílico tercia-
rio mientras se mantenía la temperatura de 42 a -
82°C. Entonces se añadieron 10 gms de anhídrido succí-
nico sólido en porciones poco a poco y se mantuvo -
la mezcla de la reacción a 152°C durante doce minu-
tos.

15. La mezcla de la reacción contenía 13,4 gms
de ácido monoperoxisucínico, que indicaba una pro-
ducción cuantitativa de dicho ácido monoperoxisucí-
nico. Entonces se trasladó la mezcla de la reacción
a un embudo de llave o de decantación y se dejó que
se separaran las capas. La capa alcohólica superior -
consistía principalmente en alcohol butílico tercia-
rio que contenía rastros de peróxido de hidrógeno -
sin reaccionar y peroxiácido. La capa acuosa conte-
nía en ácido monoperoxisucínico, que se aisló extra-
yendo la mezcla de la reacción acidulada con tres -
partes de 100 ml cada una de acetato etílico. Se ob-
tuvo ácido monoperoxisucínico puro a partir de la -
solución de acetato etílico por cristalización en
forma de un material cristalino blanco. Producción:
30. 12,5 gms.



317254

EJEMPLO 11.

5. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 10, a excepción de que se empleó como carga 14,8 gramos de anhídrido ftálico. Después de 15 minutos de tiempo de reacción, la mezcla contenía 18,2 gms de ácido monoperoxiftálico, indicando una producción cuantitativa.

10. La mezcla de la reacción se trabajó de igual forma a la descrita en el Ejemplo 10, a excepción de que se usó éter dietílico como disolvente de extracción. Se obtuvieron 17,0 gms de ácido monoperoxiftálico en forma de un material cristalino blanco.

EJEMPLO 12.

15. Se empleó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se usó bromuro de benzoilo en lugar de cloruro de benzoilo. La producción de ácido peroxibenzoico recobrado fué del 99%.

EJEMPLO 13.

20. En un matraz de 500 ml y tres cuellos, equipado con agitador de laboratorio, se pusieron 5,4 gms de hidróxido de sodio y 17,8 gms de hidróxido de potasio al 85 % en peso disueltos en 100 ml de agua destilada. Entonces se enfrió la solución a 25. 4°C y se añadieron 13,6 gms de peróxido de hidrógeno al 50%, seguido de 84 gms de butanol terciario. Después, se añadieron lentamente 30 gm de cloruro de m-clorobenzoilo con enfriamiento suficiente para mantener la temperatura de la mezcla de la reacción de 30. 2° a 4°C aproximadamente. La mezcla se sometió a -



agitación constante y se dejó que reaccionara a esta temperatura durante una hora. Al final de este periodo, todos los sólidos presentes después de haber añadido el cloruro de ácido se disolvieron completamente

5. te en la mezcla de la reacción sin necesidad de agua adicional. Entonces se analizó la mezcla de la reacción para hallar el ácido m-cloroperoxibenzoico y el peróxido de hidrógeno sin reaccionar por el método - descrito en Química Analítica 20, 1061 (1948); el -
10. análisis mostró se hallaban presentes 24,0 gms de - ácido m-cloroperoxibenzoico y 0,7 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. En la solución no se encontró una cantidad detectable del producto intermedio m-clorobenzoylperóxido.
15. La mezcla líquida de la reacción se aciduló con 15 gms de ácido fosfórico al 85% y se trasladó a un embudo de llave. La mezcla de la reacción acidulada se separó en dos capas líquidas bien marcadas; la capa superior, que pesaba 123 gms, contenía 23,7 gms
20. de ácido m-cloroperoxibenzoico y rastros de H₂O₂ disueltos en butanol terciario. La capa inferior pesaba 162 gms y contenía 0,3 gms de ácido m-cloroperoxibenzoico, 0,65 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar y todas las sales inorgánicas producidas in situ
25. in situ disueltas en el agua. Al decantar la capa de butanol terciario de la capa acuosa, se separó aproximadamente un 99,0% del ácido m-cloroperoxibenzoico - formado en la reacción del resto de la mezcla de la reacción.

30. EJEMPLO 14.



- En una vasija de reacción equipada con agitador Teflon, (1.400 rpm) se cargaron 1.050 gms de solución de hidróxido de sodio al 50%, una solución de 3.030 gms de hidróxido de potasio al 50%, y 6.350 gms de agua destilada. Se enfrió la solución a 4°C y se añadieron lentamente 1.360 gms de peróxido de hidrógeno al 50%, seguidos de 7.000 gms de butanol terciario. Un total de 3.000 gms de cloruro de m-clorobenzoilo de grado técnico con un 95,5% de pureza se añadieron lentamente a la mezcla de la reacción - mientras se mantenía la temperatura de 2 a 5°C. Se sometió la mezcla a reacción durante 1 hr. y después se analizó según se describe en el Ejemplo 13. Se halló que la mezcla de la reacción contenía 2.595 -
5. gms de ácido m-cloroperoxibenzoico y 125 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar.
- 10.
- 15.

- Quedó en suspensión una pequeña cantidad de las sales de ácido m-cloroperoxibenzoico en la solución como cristales no disueltos al final de la reacción debido a la pequeña proporción de agua empleada en el compuesto del líquido de la reacción. Esta solución se aciduló añadiendo 1.500 gms de ácido fosfórico al 85% disuelto en 3.000 gms de agua destilada durante un periodo de 8 minutos con suficiente agitación y enfriamiento para mantener la temperatura en el reactor de 4 a 8°C aproximadamente. Los 3.000 gms de agua añadidos ajustaron el contenido de agua en la reacción en proporciones óptimas. Entonces se detuvo la agitación de la mezcla de reacción y ésta se separó en dos capas líquidas perfectamente definidas.
- 20.
- 25.
- 30.



31725

Se halló que la capa superior era butanol terciario con un contenido de 2.550 gms de ácido m-cloroperoxibenzoico.

EJEMPLO 15.

5. Utilizando el mismo aparato y equipo empleado en el Ejemplo 14, se cargaron 11.250 gms de una mezcla de agua y butanol terciario con un contenido del 51,5% en peso de butanol terciario en el reactor junto con 1.260 gms de butanol terciario, 1.050 gms
10. una solución de hidróxido de sodio al 50%, 3.030 gms de una solución de hidróxido de potasio al 50% y 840 gms de agua destilada. La solución se enfrió a 4°C y se añadieron lentamente 1.360 gms de solución de peróxido de hidrógeno al 50% seguidos de 3.000 gms
15. cloruro de m-clorobenzoilo de grado técnico. Se sometió a reacción la mezcla durante 1 hora en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo 14. Después, se analizó la solución de la reacción y se halló que contenía 2.690 gms de ácido m-cloroperoxibenzoico y
20. 124 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Se aciduló la mezcla de la reacción y se recuperó el producto de la misma forma a la explicada en el Ejemplo 14. Se obtuvo una capa de butanol terciario con un contenido de 2.660 gms de ácido cloroperoxibenzoico.
- 25.

EJEMPLO 16.

- En un matraz de 2 litros y tres cuellos - equipado con un agitador de laboratorio se cargaron 32,4 gms de NaOH, 106,8 gms de KOH (85%), 400 gms
30. de agua destilada, 81,6 gms de peróxido de hidrógeno



- al 50%, 378 gms de butanol terciario y 144 gms de cloruro de benzoilo (99,0% de pureza). Se repitió el procedimiento explicado en el Ejemplo 13. La mezcla de la reacción era una solución completa con un contenido de 130,9 gms de ácido peroxibenzoico y 7,8 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Después de acidular con 90 gms de ácido fosfórico al 85%, se trasladó la solución a un embudo de llave y se separó en dos capas bien definidas. La capa superior, con un peso de 590, estaba constituida de butanol terciario, en la que se disolvieron 125,5 gms de ácido peroxibenzoico y 1,12 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. La capa inferior, que tenía un peso de 716 gms, contenía 1,25 gms de ácido peroxibenzoico y 6,6 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar junto con las sales inorgánicas disueltas.

- Se guardaron 40 gms de esta solución de peroxiácido crudo (21,3% en peso) a temperatura ambiente para comprobar su estabilidad. El resto se lavó tres veces con partes de 200 gms cada una de una solución al 25% de NaH_2PO_4 en agua destilada. Se obtuvieron 508 gms de una solución de butanol terciario con un contenido de 23,0% en peso de ácido peroxibenzoico. La solución lavada de ácido peroxibenzoico se guardó también a la temperatura ambiente para comprobar su estabilidad.

- Al final de tres días, la solución no lavada de ácido peroxibenzoico había perdido todo su oxígeno activo; por el contrario, la solución lavada,



después de estar guardada durante dos semanas a temperatura ambiente, contenía todavía un 23,0% en peso de ácido peroxibenzoico. La producción general de ácido peroxibenzoico fué del 90% sobre el teórico.

5. EJEMPLO 17.

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 13 a excepción de que se cargaron 34,6 gms de cloruro de hexanoilo en el matraz de la reacción. Además, se empleó alcohol amílico terciario en lugar de butanol terciario. La reacción se condujo durante 1 hora a una temperatura de 2 a 4°C. Después se analizó la solución de la reacción y se halló que contenía 32,3 gms de ácido peroxihexanoico y 2,0 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Entonces se aciduló la solución con 22,5 gms de ácido fosfórico al 85% y se trasladó a un embudo de llave donde se separó en dos capas bien definidas. La capa superior, que pesó 157 gms, estaba compuesta de alcohol amílico terciario en la que se disolvieron 31,5 gms de ácido peroxihexanoico y 0,29 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. La capa inferior, que pesó 193 gms, estaba compuesta de agua en la que se disolvieron 0,19 gms de ácido peroxihexanoico y 1,7 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar.
25. Se guardaron a temperatura ambiente treinta gramos de la solución de alcohol amílico terciario para comprobar su estabilidad. El resto se lavó tres veces con 25 gms de una solución al 25% de NaH_2PO_4 en agua destilada. Se obtuvieron 115 gms de la solución de alcohol que contenía 21,8 % en peso

- 8 SEP 1965



- de ácido peroxihexanoico. Después de estar tres días a la temperatura ambiente, el 65% del ácido peroxihexanoico en la solución de alcohol amílico terciario crudo se convirtió en ácido hexanoico, mientras que la solución que se había purificado con NaH_2PO_4 mantuvo su 21,8% en peso de ácido peroxihexanoico.

La producción general de ácido peroxihexanoico fué del 90% sobre el teórico.

10. EJEMPLO 18.

- Este ejemplo se puso en práctica de la misma forma que el Ejemplo 17 a excepción de que se usaron 37,7 gms de cloruro de carbonil-ciclohexano en lugar de los 34,6 gms de cloruro de hexanoilo.
15. Además, se empleó butanol terciario en lugar del alcohol amílico terciario. Al final de 1 hora de reacción, se aciduló la mezcla de la reacción y se trabajó como en el Ejemplo 17. Se guardó una muestra de 25 gms de solución de butanol terciario sin lavar que contenía un 24,6 % en peso de ácido ciclohexano-peroxicarboxílico, para comprobar su estabilidad. La solución restante de butanol terciario se lavó como en el Ejemplo 17 y se recuperó una solución de butanol terciario purificado que contenía un 25,6% en peso de ácido ciclohexano-peroxicarboxílico. La producción general del ácido ciclohexano-peroxicarboxílico fué del 92,5%.

- Después de tres días a la temperatura ambiente, la solución de ácido peroxicarboxílico crudo dió un resultado de análisis del 8,1% de ácido ciclohe-
- 30.



xano-peroxicarboxílico, mientras que la solución purificada mantuvo su 25,6% en peso de peroxiácido.

EJEMPLO 19.

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 18 a excepción de que se usaron 38,1 gms de anhídrido ftálico en lugar de los 37,7 gms de cloruro de carbonil-ciclohexano. Después de una reacción de 45 minutos, -
10. la solución de la reacción contenía 46,5 gms de ácido monoperoxiftálico y 1,6 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Entonces se aciduló la solución de la reacción con 60 gms de ácido fosfórico al 85% y se se paró en capas. Se obtuvieron 192 gms de una capa de -
15. butanol terciario, que contenía 43,1 gms de ácido monoperoxiftálico y 0,45 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. La capa acuosa inferior pesó 188 gms y contenía 0,9 gms de ácido monoperoxiftálico y 1,1 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. La producción general de ácido monoperoxiftálico fué del -
92%.

20. EJEMPLO 20.

Para producir ácido m-cloroperoxibenzoico -
se siguió el procedimiento siguiente: Se preparó una mezcla de reacción con un contenido de 5,4 gms de hidróxido de sodio y 17,8 gms de hidróxido de potasio -
25. al 85% en peso disuelto en 100 mls de agua. Esta solución se enfrió a 4°C y se añadieron 13,6 gms de peróxido de hidrógeno al 50% seguidos de 84 gms de butanol terciario. Después se añadieron lentamente 30 gms de cloruro de m-clorobenzoilo con agitación constante y -
30. se dejó que continuara la reacción a una temperatura -



- de 2 a 4°C durante 1 hora. La solución resultante pesó 252 gms y contuvo 27,1 gms de ácido m-cloroperoxi-benzoico y 1,35 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Se aciduló la mezcla añadiendo 15 gms de ácido fosfórico al 85%; al dejarlo reposar se separó en dos capas inmiscibles. La capa superior, después de ser separada de la inferior acuosa, pesó 141 gms y contenía 26,8 gms de ácido m-cloroperoxi-benzoico y cantidades sin importancia de sales inorgánicas.
- 5.
10. La capa de butanol terciario se destiló en una unidad de destilación consistente en un matraz de tres cuellos equipado con un agitador de laboratorio y se conectó a un condensador, recipiente de destilado y bomba de vacío. Se cargaron y calentaron en el matraz de destilación aproximadamente 200 mls de agua destilada. Se puso en marcha la bomba de vacío y se mantuvo la presión en la unidad de destilación a 30-32 mm Hg. Se cargó en el agua una pequeña corriente o chorro de butanol terciario en el matraz que se mantuvo a una temperatura de 30°C. Los vapores de butanol terciario y agua se extrajeron la parte superior de la columna de destilación. Se mantuvo la velocidad de alimentación a unos 5-6 gms de solución por minuto - hasta que se hubo añadido toda la carga al matraz. Se formó en el agua un semifluido de cristales de ácido m-cloroperoxi-benzoico. Este semifluido se sacó del matraz y se filtró. Después de lavar y secar el precipitado filtrado, se obtuvieron 24,0 gms de un material cristalino blanco que al analizarlo dió un 99,5% de ácido m-cloroperoxi-benzoico y un 0,5% de ácido m-clo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



robenzoico.

En el recipiente del destilado se recogió 122 gms de un líquido compuesto de 71,5 gms de butanol terciario y 50 gms de agua.

5. Se probó la estabilidad en almacenaje del producto colocándolo en un recipiente a la temperatura ambiente. Después de 4 semanas de almacenaje, la muestra dió un análisis del 99,4% de ácido m-cloroperoxibenzoico y un C,55% de ácido m-clorobenzoico.

10. EJEMPLO 21.

- Se repitió el método descrito en el Ejemplo 20 para producir ácido p-cloroperoxibenzoico. Después de la acidulación y separación de capas se obtuvieron 233 gms de un butanol terciario que contenía 28,1 gms de ácido p-cloroperoxibenzoico y 0,44 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar y cantidades sin importancia de sales inorgánicas. La capa de butanol terciario se cargó en un matraz de destilación que contenía 400 mls de agua destilada a 30°C y se destiló a una presión de 30 mm. Hg. Todo el butanol terciario y una parte del agua se destiló en cabeza y permanecieron en el matraz 28,0 gms de un material cristalino blanco. En el análisis se descubrió que estaba compuesto del 97,5% de ácido p-cloroperoxibenzoico y un 2,5% de ácido p-clorobenzoico. La recuperación del butanol terciario de los vapores salientes por la parte alta de la columna de destilación fué del 87,0% del cargado en el alambique.

EJEMPLO 22.

30. Se repitió el Ejemplo 20 para producir ácido



- 3-bromociclohexano-peroxicarboxílico. La reacción se condujo añadiendo 38,6 gms de cloruro de 3-bromociclohexanocarbonilo a una mezcla de reacción compuesta de 5,4 gms de hidróxido de sodio, 17,8 gms de hidróxido de potasio al 85%, 100 gms de agua destilada, 13,6 gms de peróxido de hidrógeno al 50% y 84,0 gms de alcohol amílico terciario. Después de 1 hora de reacción a aproximadamente 4°C, se aciduló la mezcla con ácido fosfórico y se añadieron 30 gms más de alcohol amílico terciario. Al dejar en reposo la solución resultante se separó en dos capas inmiscibles; la capa superior de alcohol amílico terciario pesó 160 gms y contenía 35,7 gms de ácido 3-bromociclohexano-peroxicarboxílico y 0,24 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar más - unas cantidades insignificantes de sal inorgánica. La solución de alcohol amílico terciario se cargó en un matraz de destilación que contenía un depósito de agua y se destiló a presión reducida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 20.
20. Se obtuvo del semifluido acuoso del alambique un producto sólido blanco que pesaba 36 gms cuyo análisis dió un 94,2% de ácido 3-bromociclohexano-peroxicarboxílico y un 5,8% de ácido 3-bromociclohexano-carboxílico. Se halló que este producto estaba libre de sal inorgánica. El alcohol amílico terciario y el agua que se condensaron de los vapores salientes por la parte alta de la columna de destilación se separaron en dos capas: una superior de alcohol terciario y otra inferior acuosa.
25. EJEMPLO 23.
30. EJEMPLO 23.



Se repitió el ejemplo 22 para producir ácido peroxiláurico. En esta reacción, se añadieron 37,5 - gms de cloruro de lauroilo a la mezcla de la reacción que contenía 5,4 gms de hidróxido de sodio, 17,8 gms de hidróxido de potasio al 85%, 100 gms de agua destilada, 13,6 gms de peróxido de hidrógeno al 50% y 84,0 gms de butanol terciario. Esta mezcla se sometió a - reacción durante 1 hora a unos 5°C. Se aciduló la mezcla con ácido sulfúrico y se añadieron 30 gms más de butanol terciario para disolver todo el peroxiácido. Al estar en reposo la solución resultante se separó - en dos capas inmiscibles; se separó una capa superior de butanol terciario que peso 158 gms y que contenía 33,7 gms de ácido peroxiláurico, 0,2 gms de peróxido de hidrógeno sin reaccionar y cantidades insignifican- tes de sales inorgánicas. Esta solución de butanol - terciario se cargó en el matraz de destilación que - contenía un depósito de agua y se destiló a presión subatmosférica de aproximadamente 30 mm Hg. Después de filtrar el semifluido acuoso procedente del matraz de destilación, se obtuvieron 35 gms de sólidos blancos que dieron un análisis del 94,9% de ácido peroxiláurico y 5,0% de ácido láurico.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental siendo lo que constituye la esencia del refe-

30.



rido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años, en España "Procedimiento para la producción de ácidos peroxicarboxílicos", caracterizándose por lo siguiente:



5. 1ª.- "Procedimiento para la producción de ácidos peroxicarboxílicos" caracterizado porque el precursor de haluro de acilo o anhídrido de ácido se reacciona con una solución acuosa de peróxido de metal alcalino en presencia de un alcohol terciario alifático con una solubilidad en agua de aproximadamente el 5% en peso y el ácido peroxicarboxílico se separa de la mezcla de reacción.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª en el que la reacción se conduce a una temperatura comprendida entre -10° a 20°C aproximadamente.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la solución de peróxido de metal alcalino tiene un contenido de oxígeno activo de aproximadamente 1 al 3% en peso.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la proporción en peso del alcohol terciario con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido se halla en el orden de 2:1 hasta 5:1, aproximadamente.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la solución de metal alcalino contiene iones de potasio y sodio en la proporción molar de 1:1 a 6:1, aproximadamente, la proporción en peso del alcohol terciario con respecto al haluro o
30. anhídrido de acilo es de 2,0:1 a 5:1, aproximadamente,

la proporción en peso de la mezcla final de la reacción con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido es de 8:1 a 15:1 aproximadamente, la mezcla de la reacción se acidula al final de la reacción y se separa una capa de alcohol terciario rica en dicho ácido peroxycarboxílico y que contiene sales inorgánicas producidas in situ.

5.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación -



10.

5ª caracterizado porque la proporción molar de los iones de potasio con respecto a los iones de sodio - en la solución de peróxido de metal alcalino es de - 1,5:1 a 2,5:1, la proporción en peso del alcohol terciario con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido es de 2,25:1 a 3:1, y la proporción en peso de la mezcla total de la reacción con respecto al haluro de acilo o anhídrido de ácido es de 9:1 a 11:1.

15.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

20.

5ª ó 6ª en el que la solución de alcohol terciario - del ácido peroxycarboxílico se lava con un ácido - inorgánico acuoso o solución de sal acida por lo que las sales inorgánicas, el peróxido de hidrógeno sin reaccionar y las impurezas de la reacción se separan de dicha solución de ácido peroxycarboxílico y aumenta la estabilidad en almacenaje de la citada solución.

25.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

30.

5ª ó 6ª, en el que el ácido peroxycarboxílico es un sólido a la temperatura ambiente y se separa de la mezcla que contiene el alcohol terciario, cantidades insignificantes de sales inorgánicas y el citado -

- ácido peroxicarboxílico, introduciendo dicha mezcla en una zona de destilación que contiene un depósito o remanente acuoso, calentando dicho depósito acuoso mientras se mantiene dicha zona bajo presión -
5. subatmosférica, separando una mezcla gaseosa de dicho alcohol terciario y agua por la parte alta de la columna de destilación, por lo que el citado ácido peroxicarboxílico cristaliza en el citado depósito acuoso, sacando el semifluido resultante acuoso
10. del citado ácido peroxicarboxílico de la citada zona de destilación y separando dichos cristales de ácido peroxicarboxílico del citado semifluido sensiblemente libres de alcohol terciario e impurezas inorgánicas.
15. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el alcohol terciario es alcohol butílico terciario o alcohol amílico terciario.
20. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el ácido peroxicarboxílico es ácido m-cloroperoxibenzoico.
25. 11ª.- "Procedimiento para la producción de ácidos peroxicarboxílicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.



Esta memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 SEP. 1965.
FMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p.p. Firmado: A. GARCIA BRAVO



317254



ESCALA
VARIABLE

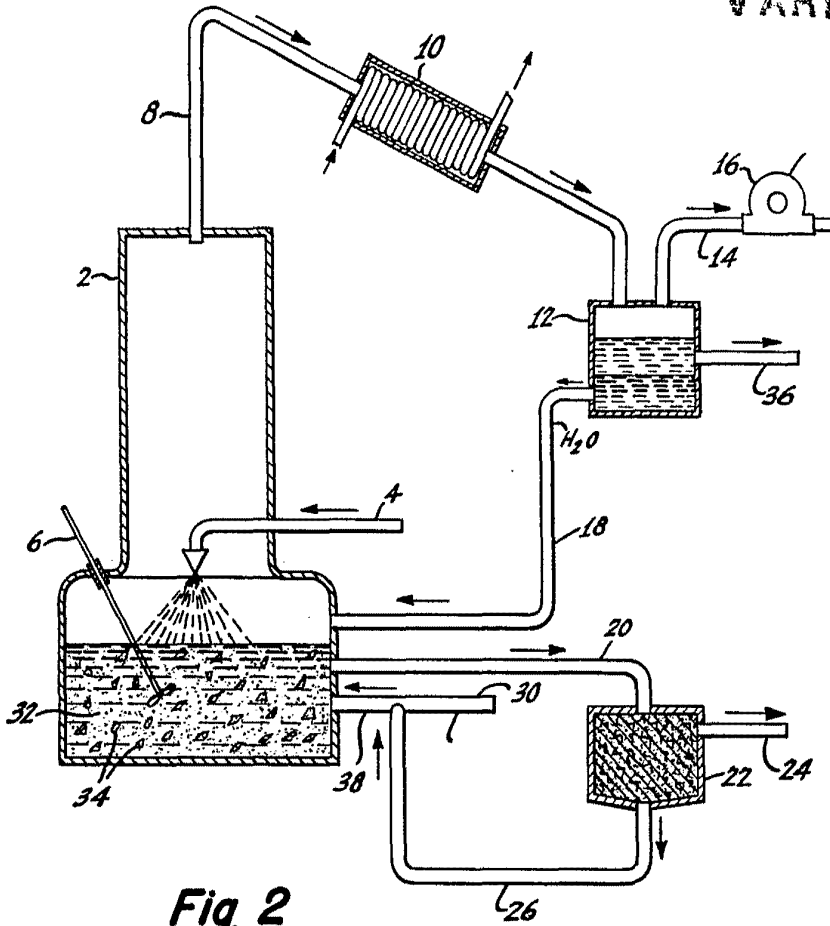


Fig. 2

-8 SEP. 1965

Madrid

I. GOMEZ ACIBO Y MORET
p. Firmado: A. GARCIA BRANCO

317254

ESCALA
VARIABLE

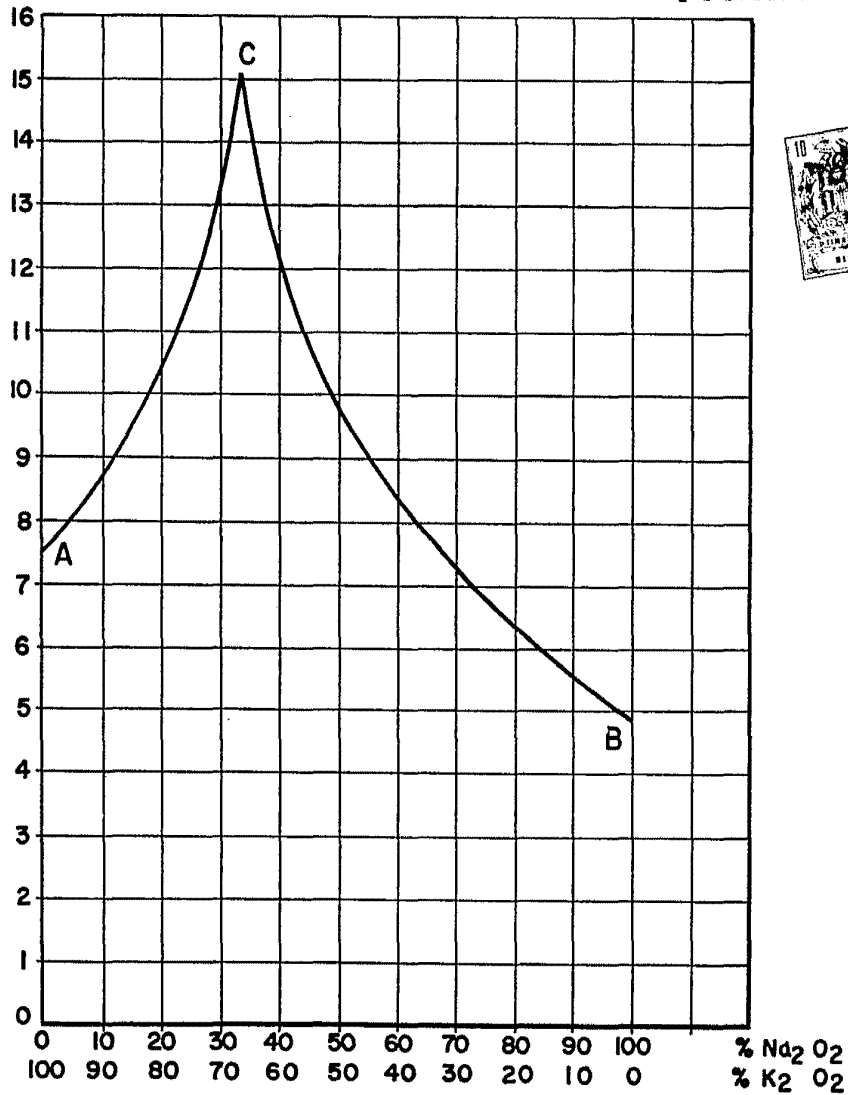


Fig. 1

- 8 SEP. 1965

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. p. Firmador: A. GARCIA BERRIO