

319142



PATENTE DE INVENCION

=====
Order No. 1348.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento y aparato para la producción
de ácido peracético."

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

=====

Este invento se refiere a la elaboración
de soluciones acuosas de ácido peracético diluido que
tienen un pH neutro a ácido, y en forma más particular
se refiere a un procedimiento y aparato para elaborar
5. dichas soluciones de ácido peracético de una manera

319142



eficaz y sin riesgos.

Se sabe que el ácido peracético acuoso en una concentración del orden del 0,5 al 7 % en peso es un agente blanqueador muy activo para ciertas fibras como son las celulósicas, de poliamida, rayón, celulosa regenerada y li
5. no, así como otras fibras útiles en los campos de la preparación de pulpa de papel y textil. Este perácido tiene una utilidad particular puesto que es eficaz en un pH neutro a ligeramente ácido; por lo que no es necesario, como ocurre
10. con la mayoría de los procedimientos anteriores de blanqueo emplear ciertas condiciones altamente alcalinas en tratamientos previos ó en los de blanqueo. Es importante evitar esas condiciones alcalinas porque la alcalinidad produce cambios nada deseables en las fibras.

Además, el ácido peracético tiene la ventaja
15. en el blanqueo de ser muy apropiado para fibras que contengan tintes de tina ó de naftol. Los procedimientos anteriores de blanqueo producían frecuentemente variaciones en los tonos ó solidez de los colores, por lo que solo se podía
20. emplear un número limitado de tintes para teñir artículos que hubieran de blanquearse bajo la acción de la legía.

Otra ventaja de la legía de ácido peracético es que no produce vapores altamente tóxicos y no ataca los materiales de construcción, en particular los aceros inoxidables. El ácido peracético es también muy útil en aplicaciones químicas, bactericidas y sanitarias y otros usos que requieran un perácido diluido con un pH neutro á ácido.
25.

En vista de éstas ventajas, en particular con relación al blanqueo, los técnicos en la materia han intentado durante muchos años producir ácido peracético diluido
30.



- en cantidades comerciales. Típicamente, Reixhert et alii, en su Patente Estadoudinense 2.377.038, presentada en 1945, enseñaba un procedimiento para la obtención de soluciones de ácido peracético diluido (de preferencia alcalinas) útil para blanquear fibras textiles y para otros usos. Su Patente indicaba el hecho de que las soluciones de perácidos deben ser relativamente diluidas y que los procedimientos comunes para la producción de ácido peracético, por ejemplo la reacción de peróxido de hidrógeno muy concentrado y ácido acético ó anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico u otros catalizadores de ácido, no son apropiados para la preparación de soluciones de legía de perácido puesto que no se pueden emplear en fábricas que no tengan el equipo necesario para el manejo de productos químicos peroxigenados muy concentrados.
5. para blanquear fibras textiles y para otros usos. Su Patente indicaba el hecho de que las soluciones de perácidos deben ser relativamente diluidas y que los procedimientos comunes para la producción de ácido peracético, por ejemplo la reacción de peróxido de hidrógeno muy concentrado y ácido acético ó anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico u otros catalizadores de ácido, no son apropiados para la preparación de soluciones de legía de perácido puesto que no se pueden emplear en fábricas que no tengan el equipo necesario para el manejo de productos químicos peroxigenados muy concentrados.
- 10.
- 15.

- No obstante, a pesar del trabajo de Reichert et alii y de otros más y a pesar del deseo de blanquear con ácido peracético por sus notables ventajas, el ácido peracético no ha encontrado en general una gran aceptación comercial para éste uso. La razón de que el ácido peracético no haya encontrado un amplio uso en operaciones de blanqueo ó decoloración no se debe a que no se haya dado publicidad, sino más bien a hechos reales. Los ensayos comerciales en éste país y en el extranjero en los últimos años, se abandonaron cuando los trenes de blanqueo en los que se empleaba ácido peracético hicieron explosión en diversas fábricas. Una vez más, el ácido peracético no se materializó como un producto químico de blanqueo de utilidad.
- 20.
- 25.

- Por consiguiente, uno de los objetos de éste invento es proporcionar un procedimiento y aparato para la
- 30.

319142



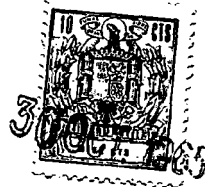
producción continua de ácido peracético diluido, para uso directo, con un pH neutro a ácido.

Un objeto adicional del invento es proporcionar dicho ácido peracético de una forma eficaz y, en particular, por medios libres de los riesgos hallados hasta el momento en la producción de ácido peracético diluido en los anteriores procedimientos.

- 5.
- Ahora se ha descubierto que los anteriores procedimientos de producción en lotes de soluciones de ácido peracético diluido en las que se emplean catalizadores alcalinos para la reacción de peróxido de hidrógeno relativamente diluido con anhídrido acético proporcionan unas cantidades indebidamente grandes de peróxido diacetílico intermedio de reacción explosiva durante períodos indebidamente prolongados, debido a la gran cantidad de solución de perácido que se produce y almacena en operaciones de producción en lotes y debido a la gran cantidad de peróxido diacetílico proporcionado en la reacción general y el largo período necesario para su conversión en el producto deseado en un proceso por lotes. El procedimiento de éste invento evita el tener que mantener grandes cantidades de peróxido diacetílico en la mezcla de la reacción de formación de perácido y en el producto, porque en éste proceso el peróxido diacetílico se consume en esencia de una forma instantánea y porque el proceso se lleva a cabo de una forma continua haciendo innecesario un gran almacenamiento de perácido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 30.
- El procedimiento presente comprende, la introducción en una zona tubular de reacción a una temperatura de unos 26° a 60°C y preferiblemente de 43 a 54°C, a una presión por igual y a una velocidad suficiente para proporcionar un flujo turbulento de reactantes expresados en valores Reynolds

319142



- de aproximadamente 5.000 a 30.000, de los siguientes reactantes en las cantidades dadas a continuación: (a) una fuente de peróxido de hidrógeno acuoso que proporcione en la mezcla de la reacción una concentración de oxígeno activo de
5. 0,8 a 12,0 volúmenes, (b) anhídrido acético en una cantidad que proporcione una proporción molar de anhídrido acético a peróxido de hidrógeno (calculada sobre el 100 %) de 1,0 a 1,16 es a 1, y preferiblemente de aproximadamente 1.08:1, y (c) un catalizador alcalino compatible con el oxígeno activo
10. en una cantidad que proporcione un pH en la mezcla de la reacción de 5,4 a 7,0, y preferiblemente de 5,5 a 6,0; comprendiendo dicho procedimiento la extracción continua de un producto de reacción ácido peracético acuoso en una concentración de aproximadamente un 0,5 a un 7 % en peso a una velocidad que proporcione en la reacción un tiempo de permanencia de aproximadamente 30 segundos a 5 minutos y, preferiblemente, de 1 a 2 minutos. La presión a la que se introducen los reactantes depende del tiempo de permanencia deseado y del valor Reynolds, siendo normalmente de 0,70 a 17,57 kg/cm².
- 15.
20. Al llevar a cabo de ésta forma la reacción en las condiciones expuestas, se reduce a un mínimo la formación y permanencia de peróxido diacético en la mezcla de la reacción de modo que el producto se hallará prácticamente libre de riesgo de explosión tanto en su preparación como en su uso.
25. Las garantías de seguridad aumentan por el hecho de que el proceso se realiza de acuerdo con las cantidades de reactantes que necesite, alimentándose dichos reactantes por uno de los extremos del aparato y descargándose el producto a una velocidad que puede reducirse a medio minuto por el otro extremo,
30. estando dispuesto para su uso inmediato. Por consiguiente,

319142



- se hace innecesario el almacenamiento de solución de perácido, no formándose cantidades peligrosamente grandes de ácido peracético y peróxido diacético. Además, las soluciones de perácido diluido no son muy estables (normalmente, se puede perder un 20 % ó más de oxígeno activo del perácido a 26°C en 8 horas), por lo que la propiedad que tiene el procedimiento de producir perácido para uso inmediato tiene un gran valor.
- El aparato de éste invento, en el que se realiza mejor el procedimiento de éste invento, comprende un reactor tubular de serpentín con un diámetro interior de 3 mm a 25,4 mm que se sumerge en un depósito de líquido. Se disponen medios para introducir los reactantes en el reactor a presión y a una velocidad constante libre de vibraciones, a través de un mezclador como puede ser una te doble mezcladora y se dispone de una boca de salida para extraer el producto al final de la zona de reacción opuesta al punto de introducción de los reactantes. En éste aparato, el reactor tubular de serpentín comprende un tubo que tiene una proporción de longitud con respecto al diámetro interior de aproximadamente 300 a 3000:1, siendo importante que esté hecho de tubo de pared delgada que se rompa con facilidad comparado con los materiales comunmente empleados para la construcción como son las tuberías de acero de peso normalizado. Por fácil rotura se entiende un tubo que rompa a presiones no superiores a 703,07 kgs/cm² de área de pared. El límite inferior de resistencia que haya de tener la pared del tubo se establece teniendo en cuenta las condiciones de la reacción. Cuando una reacción se desarrolle a una presión de 3,61 kg/cm², por ejemplo, un tubo que tenga una resistencia
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

- 7 - 319142



a la ruptura del orden de $10,54 \text{ kg/cm}^2$ será apropiado y proporcionará un factor satisfactorio de seguridad.

- El líquido en el que se sumerge el serpentín, que preferiblemente es agua, sirve como dispositivo de seguridad puesto que puede absorber el choque de cualquier posible explosión en el caso de que los reactantes se salieran de todo control y se desarrollaran mezclas explosivas. A este fin, el cuerpo de líquido es lo suficientemente grande para rodear y cubrir enteramente el serpentín y, de preferencia, ha de extenderse más allá de la periferia del serpentín en todas direcciones al menos 304 mm para que proporcione la máxima amortiguación. Para obtener los mejores resultados, el líquido se aloja en un depósito de acero ó de metal con una resistencia equivalente con un grosor de pared de al menos 9,5 mm. Con vistas al factor seguridad, el llevar a cabo la reacción en un tubo en serpentín sirve para limitar la propagación de cualquier explosión que pudiera ocurrir, puesto que dicha propagación no se extiende más allá de una espira del serpentín. El empleo de un reactor de fácil ruptura reduce al mínimo la posibilidad de una formación excesiva de mezclas explosivas, puesto que el tubo se rompe por una pequeña detonación que pudiera ocurrir anticipadamente al perderse el control de la alimentación de reactante, de la temperatura y de otros factores por el estilo, con la consiguiente liberación de los reactantes que se diluirían con el líquido que rodea el serpentín.

- En el aparato de preferencia, la zona tubular de la reacción se dota de un serpentín con un diámetro de espiras y una separación entre las mismas que permitan introducirlo en un depósito de líquido de tamaño razonable; normal-



mente la separación de espiras es de aproximadamente 6 mm y la proporción existente entre la longitud total del tubo y el diámetro del serpentín es de 50 a 500:1.

- Los serpentines del reactor se construyen de
5. una forma apropiada con tubos de acero inoxidable, níquel, aluminio ú otro material que sea compatible con los compuestos de oxígeno activo y que ofrezcan resistencia a la corrosión con un grosor de pared de hasta 0,50 mm, ó con materiales plásticos como polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, Teflon y otros plásticos compatibles con los
 10. compuestos de oxígeno activo y resistentes a la corrosión. Los tubos hechos de éstos materiales rompen bajo una fuerza inferior a aproximadamente 703 kg/cm^2 de área de pared. El tubo tiene de preferencia una sección transversal circular,
 15. aunque ésto no es absolutamente necesario y cuando se emplee un tubo no circular el diámetro se calculará como el diámetro de un círculo que tenga la misma área que el área de la sección transversal del tubo empleado.

- Los tubos que rompen a una presión inferior a
20. 703 kg/cm^2 son ligeros de peso y quedarán contenidos por el líquido que rodea al serpentín del reactor en éste tipo de aparatos en caso de que ocurriera una explosión y cuando se usan con un grosor de hasta 0,50 mm rompen a presiones inferiores a los 703 kg/cm^2 para formar tiras alargadas de peso
 25. ligero que reducen al mínimo los posibles riesgos asociados normalmente con las explosiones.

- En el proceso, se introducen los reactantes a una presión por igual libre de vibraciones del orden de 0,70 a $17,57 \text{ kg/cm}^2$ lo que produce un flujo turbulento en la zona de la reacción.
- 30.



Este flujo se distingue del flujo laminar y se describe mediante los así llamados números Reynolds que denotan el grado de mezcla en los líquidos fluyentes. Aunque en los números Reynolds se encuentran flujos tan bajos como 5.000, es preferible realizar éste procedimiento en condiciones de turbulencia que proporcionen un número Reynolds de aproximadamente 10.000 a 30.000. El número Reynolds se determina mediante la fórmula siguiente:

$$N_{Re} = \frac{D\bar{V}p}{\mu}$$

10. en la que D = es diámetro de tubo, cm
 \bar{V} = velocidad media lineal de fluido, cm/seg.
 μ = viscosidad del fluido, kg/cm - seg.
p = densidad del fluido, kg/cm³
15. La combinación del empleo de una zona de reacción tubular y un flujo turbulento de los reactantes a su través dá como resultado una producción totalmente eficaz y rápida de solución de ácido peracético sin una formación indebida de peróxido diacetílico. En estas condiciones, la reacción para obtener ácido peracético se lleva a cabo en producciones satisfactorias con velocidades de 30 segundos a un minuto, aunque el procedimiento tolera tiempos de permanencia de hasta 5 minutos con garantías de seguridad debido a las ventajas de éste método.
20. Los reactantes de anhídrido acético y peróxido de hidrógeno se usan en la reacción de éste invento en una proporción molar de primero con respecto al último de 1,0 al, 16:1, y preferiblemente de 1,08:1. Esta proporción de reactantes permite la obtención de producciones que no forman peróxido diacetílico excesivo, lo que tiene lugar en las concentraciones demasiado grandes de anhídrido acético,
- 25.
- 30.

319142

30007 1965



ó el desperdicio de peróxido de hidrógeno, lo que tiene lugar cuando se emplean cantidades excesivas de peróxido de hidrógeno,

- 5. El peróxido de hidrógeno se usa en una concentración de aproximadamente 0,8 a 12,0 volúmenes (0,24 a 3,64% en peso) en la mezcla acuosa de la reacción. Esta concentración de peróxido de hidrógeno proporciona una solución de ácido peracético útil para su empleo directo en el blanqueo de fibras, en cuya operación se utiliza ácido peracético acuoso
- 10. con una concentración de volumen de oxígeno activo de 0,7 a 10,3 (0,5 al 7,0 por ciento en peso). El procedimiento de este invento produce ácido peracético con una concentración de hasta un 7 por ciento en peso, aproximadamente, que, si fuera necesario, puede fácilmente disolverse en agua hasta alcanzar las concentraciones necesarias. Es obvio que el peróxido de hidrógeno puede ser reemplazado, bien en parte ó totalmente por peróxido sódico, que en solución actúa igual que una mezcla equivalente de peróxido de hidrógeno e hidróxido sódico. Cuando se usa peróxido sódico, se deberá tener en
- 15. cuenta su alcalinidad.
- 20.

- 25. En ésta reacción se usa un catalizador alcalino para promover la conversión del peróxido de hidrógeno y anhídrido acético en ácido peracético. Se usa en una cantidad que proporcione catalisis de la reacción de formación de perácido y un pH en la solución del producto perácido que sea útil para blanqueo. Por consiguiente, no es necesario un ajuste del pH de la solución antes del blanqueo. Cuando se desee, no obstante, se puede ajustar el pH de la solución de perácido con ácidos como el ácido sulfúrico, por ejemplo, ácido acético, ácido fosfórico y otros ácidos que sean compatibles con
- 30.

- 11 319142300



- el oxígeno activo, ó con álcalis como son el hidróxido de amonio, hidróxido sódico, carbonato sódico y demás álcalis compatibles con el oxígeno activo. Del mismo modo, los agentes alcalinos que se usan como catalizadores son aquellos
5. compatibles con el oxígeno activo como ocurre con el peróxido de hidrógeno y ácido peracético y comprenden el hidróxido sódico é hidróxido amónico. Se puede añadir pirofosfato tetrasódico u otros polifosfatos para eliminar las impurezas del suministro local de agua que pudieran afectar
10. de una forma adversa la estabilidad del oxígeno activo.

- Se proporciona un producto de reacción a un pH de aproximadamente 5,4 a 7,0 y preferiblemente de 5,5 a 6,0. Se pone de manifiesto que cuando se usa peróxido sódico en ésta reacción, los requisitos de álcali para catalisis y el
15. establecimiento del pH deseado se ven afectados por la alcalinidad del peróxido sódico.

- La temperatura a que se desarrolla la reacción para formar ácido peracético es de aproximadamente 26 a 60°C y preferiblemente de 43 a 54°C. Si se lleva a cabo
20. la operación a temperaturas sensiblemente inferiores a 26°C, aumenta la cantidad de peróxido diacetílico formado, mientras que si la temperatura es superior a 60°C se producirán pérdidas indebidas de oxígeno activo. Este proceso continuo con sus inherentes características de seguridad y con su capacidad para producir una solución de perácido para su
25. uso inmediato, puede realizarse de una forma periódica a temperaturas más elevadas que el método de producción por lotes. En el método de producción por lotes, la operación a elevadas temperaturas, superiores a 60°C, es deletérea
30. por la necesidad de tener que producir y almacenar el perá



cido antes de su empleo; la inherente inestabilidad del perácido en almacenaje a pH útiles de 5,4 a 7,0 aumenta cuando dicho perácido se produce en las circunstancias indicadas.

- Los efectos de la temperatura y pH están rela-
5. cionados entre sí; elevar la temperatura o el pH ó ambas cosas a la vez reduce el contenido de peróxido diacético, pero aumenta la pérdida de oxígeno activo. Reduciendo la temperatura ó el pH ó ambas cosas a la vez por debajo de las condiciones indicadas en esta Memoria como preferidas, se redu
10. ce la conversión de anhídrido acético y peróxido de hidrógeno en ácido peracético.

- A continuación se describe el invento referen-
15. ciado por el plano adjunto que representa el aparato de invención particularmente útil para realizar el procedimiento del invento.

- En el plano que es un diagrama esquemático, se
20. halla representada una zona de reacción tubular de serpentín 10, colocada dentro de un depósito 12 de agua ú otro líquido apropiado 14 que sirve como dispositivo de absorción de cualquier posible fuerza explosiva que se creara por la detonación de los reactantes ó productos de la reacción. Los reactantes se alimentan a esta zona de reacción desde tres dépositos de alimentación: el indicado por 16 contiene peróxido de hidrógeno, el 18 anhídrido acético y el 20 una solución catalizadora alcalina acuosa. El peróxido de hidrógeno se ali
25. menta del tanque 16 a través de la línea 22 y de la cabeza de bomba medidora 24; el anhídrido acético se alimenta del depósito 18 a través de la línea 26 y de la cabeza de bomba medidora 28; y la solución alcalina acuosa se alimenta del
30. depósito 20 a través de la línea 30 y de la cabeza de bomba

319142



1965

- medidora 32, todos ellos en el mezclador 34, que puede ser apropiadamente un mezclador de doble Te, donde se mezclan entre sí para pasar a la zona de la reacción 10. Las cabezas de bomba medidora de diafragma funcionan mediante un
5. motor común 38 para mantener una proporción predeterminada de alimentación de reactantes. Un embrague magnético 40 situado entre la cabeza de alimentación de amoníaco acuoso 32 y las otras dos cabezas de alimentación 24 y 28, embraga el eje de transmisión del motor 38 y sirve para desembragar cuando se pone en marcha y se para el aparato durante un tiempo predeterminado, lo que permite que la carga de amoníaco acuoso se introduzca sola en el serpentín del reactor 10, bañando con un chorro la instalación y destruyendo cualquier residuo de peróxido diacetílico peligroso en potencia. Los amortiguadores de oscilaciones 42 en cada una de las líneas 22, 26 y 30 regulan el flujo para que sea constante, cuando se emplea un pistón, diafragma o cualquier otro tipo de bomba 38 que produzca un flujo por impulsos. Estos amortiguadores funcionan exponiendo el fluido a la acción de un diafragma flexible de tamaño apropiado que separa el fluido de una cámara de gas hermética en la que la presión del gas es ajustable. El diafragma actúa como un muelle para amortiguar las oscilaciones en la presión del flujo.
10. 15. 20. 25. 30.
- El depósito 12 del líquido 14 se dota con una entrada de agua o vapor 44 y una salida 46; esto permite regular la temperatura de la reacción mediante la regulación de la temperatura del líquido. La reacción es exotérmica, pero el enfriamiento atmosférico compensa con mucho algunas veces el calor expulsado por la reacción, siendo de desear

319142300



el proporcionar algo de calor mediante agua caliente ó vapor para mantener la temperatura de reacción necesaria. El producto ácido peracético procedente de la zona de reacción 10 se pasa de la línea 48 a un tren de blanqueo o al aparato en que se vaya a usar el perácido, o bien a al macenaje.

Los ejemplos que se exponen a continuación se dan sólo a título de ejemplo sin que se deba considerar que limitan el alcance del invento en alguna forma.

EJEMPLO 1

Se hizo un serpentín 10 con 40 vueltas separadas entre sí a 22,8 mm con un diámetro de 72,4 cm, con tubo de acero inoxidable 304 de 12,7 mm de diámetro exterior y de 91,44 mts con un grosor de pared de 0,50 mm y un diámetro interior de 11,7 mm. Se sumergió centrado este serpentín en un depósito cilíndrico de acero 12, de 1,82 mts de alto y 1,94 mts de diámetro, llenándose este depósito con agua 14. El serpentín se equipó en su parte inferior con un mezclador de doble Te 34, al que se fijaron tres tubos de acero inoxidable 22, 26 y 30 para alimentar soluciones de peróxido de hidrógeno acuoso al 50 %, anhídrido acético e hidróxido de amonio acuoso al 1,38 %. Estos materiales se introdujeron a través de las cabezas de bombas medidoras 24, 28 y 32 movidas por el motor 38. Los impulsos ó oscilaciones en la carga producidas por la acción de la bomba se amortiguaron mediante los amortiguadores de oscilaciones 42. La solución de producto ácido peracético se extrajo por la línea 48.

Se llevó a cabo la reacción para la obtención

15
319142



de ácido peracético alimentando anhídrido acético, peróxido de hidrógeno e hidróxido amónico acuoso en las proporciones siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Litros por Hora</u>
Peróxido de hidrógeno	26,8
Anhídrido acético	47,7
Amoniaco acuoso (1,38 % de NH_3)	759,2

10. Esto proporcionó un pH de 6,0 y una proporción molar de anhídrido acético a peróxido de hidrógeno de 1,08:1, sobre una base del 100 % de peróxido de hidrógeno. La velocidad de introducción fué la necesaria para crear un flujo turbulento, medido como el número Reynolds de 20,000, la mezcla de la reacción se halló en la zona de reacción durante 60 segundos y la temperatura de la reacción fué de 48,8°C.

15. El análisis realizado del contenido de peróxido diacético, llevado a cabo un minuto después de haber introducido los ingredientes en el tubo (según salió del reactor), reveló la presencia de un 0,035 % (por el peso total de la mezcla de la reacción) de peróxido diacético. El producto contenía un 3,57 % en peso de ácido peracético; una conversión del 85,5 % basada en el peróxido de hidrógeno introducido.

EJEMPLO 2

25. Se empleó el aparato del Ejemplo 1 para realizar una serie de ensayos encaminados a demostrar los efectos del pH y la temperatura en la conversión de peróxido de hidrógeno a ácido peracético y en la cantidad producida de peróxido diacético en la producción de ácido peracético mediante la reacción de peróxido de hidrógeno disuelto con

30.

31914230



anhídrido acético, a un flujo de 20,00 valor Reynolds, y usando amoniaco acuoso como fuente de álcali. Los resultados de estos ensayos aparecen en la Tabla 1. Esta Tabla 1 muestra el efecto del pH en la conversión y el contenido de peróxido diacético en dos temperaturas, a saber: 26°C y 48,8°C. En estos ensayos, el tiempo de permanencia en el reactor fué de 1 minuto, pasando 13,6 litros por minuto de reactantes a través del reactor. Se emplearon una concentración de peróxido de hidrógeno del 1,87 % (ó 6,15 volúmenes) y una proporción molar de 1,08 de anhídrido acético a peróxido de hidrógeno. El peróxido diacético se indica como DAP.

TABLA 1

pH	DAP		% de conversión de H ₂ O ₂ en ácido peracético, base de oxígeno activo.	
	26°C	48,8°C	26°C	48,8°C
5,3	1,13	0,38	57	74,8
5,4	1,01	0,25	63	79,2
5,5		0,26		79,7
5,6	0,44	0,14	78,0	81,3
5,7		0,07		83,0
5,8		0,04		83,5
5,9	0,24	0,04		82,3
6,0	0,19	0,035	84,8	85,5
6,1	0,133	0,025		77,2
6,5	0,03	0,017	83,0	
7,0	0,013	0,01	80,1	
7,5				27,8

Los resultados expuestos en esta tabla demuestran como el nivel de peróxido diacético aumenta

319142



en las temperaturas bajas y pH reducido, y como la conversi3n de oxigeno activo cae inesperadamente en ambos extremos del grado de pH empleado en el procedimiento de este invento.

5. EJEMPLO 3

Este ejemplo demuestra el efecto de la proporci3n molar de anh3drido ac3tico con respecto al per3xido de hidr3geno, variando s3lamente la proporci3n de moles.

10. El pH empleado fue de 5,7 y 48,8°C la temperatura de la reacci3n, con el resto de las condiciones empleadas en el Ejemplo 2.

TABLA 2

<u>Proporci3n molar</u>	<u>% de conversi3n</u>
1,0	77,5
1,08	83,0
1,16	85,5

20. El uso de anh3drido ac3tico en exceso aumenta la reacci3n de per3xido de hidr3geno, seg3n ser3a de esperar; no obstante, existe un l3mite superior pr3ctico en el exceso de anh3drido ac3tico que se puede emplear. Si este exceso es demasiado alto, resultar3a costoso, implicando la disoluci3n del material de oxigeno activo; el empleo de un exceso de per3xido de hidr3geno, por el contrario, supone un derroche de este costoso reactivo.

25. EJEMPLO 4

30. Este ejemplo demuestra el efecto producido por la velocidad de flujo y la presi3n de carga en la zona tubular de reacci3n en n3meros Reynolds. En este caso las pruebas se realizaron con una soluci3n acuosa de anh3drido ac3tico y amoniaco con las mismas propiedades f3sicas que

319142



la mezcla de la reacción del Ejemplo 1, variando la velocidad de flujo y presión de carga en el equipo empleado en el Ejemplo 1.

TABLA 3

<u>Velocidad de flujo, l t/hr.</u>	<u>Número Reynolds.</u>	<u>Caida de presión en serpentín. kg/cm²</u>	<u>Apariencia del afluente del reactor.</u>
45,4	1.080	0,14	Dos fases presentes
136,3	3.240	0,14	Fase orgánica aparente como una dispersión fina.
227,3	5.000	0,70	Fase única
409,1	9.750	1,40	Fase única
613,7	14.600	2,81	Fase única
841,0	20.000	4,78	Fase única
954,5	23.000	6,11	Fase única

20. La tabla siguiente, Tabla 4, muestra que el tiempo de permanencia puede aumentar y disminuir el número Reynolds dentro de los límites anteriores sin afectar la conversión y sin que aumente el efecto deletéreo en la formación de peróxido diacetílico:

TABLA 4

<u>Tiempo de permanencia, minutos</u>	<u>Número Reynolds</u>	<u>pH</u>	<u>% de conversión</u>	<u>% de peróxido diacetílico en el producto después de un minuto.</u>
1,00	20.000	5,67	81,6	0,095
1,25	16.000	5,63	82,3	0,065
1,67	12.000	5,63	84,7	0,055
2,00	10.000	5,63	84,0	0,03

EJEMPLO 5

30.

Se hizo un serpentín 10 con 40 vueltas a una se

3191423



paración de 22,8 mm, con un diámetro de serpentín de 724 mm, con tubo de 12,7 mm de diámetro exterior de acero inoxidable 304 de 91,44 mts de largo con un grosor de pared de 0,50 mm y un diámetro interior de 11,7 mm.

- 5. Este serpentín se introdujo en un depósito cilíndrico de acero 12, de 1,82 mts de altura y 1,94 de diámetro, cuyo depósito se llenó de agua 14. El serpentín se equipó en su extremo inferior con un mezclador de doble Te 34, al que se unieron tres tubos de acero inoxidable 22, 26 y 30, para alimentar soluciones de peróxido de hidrógeno al 50 %, anhídrido acético e hidróxido de amonio acuoso al 1,30 %.

- 10. Estos materiales se introdujeron a través de cabezas de bomba medidora 24, 28 y 32 movidas por el motor 38. Las oscilaciones producidas en la carga por la acción de la bomba se amortiguaron mediante amortiguadores de oscilaciones 42.

- 15. El producto de solución de ácido peracético se extrajo por la línea 48.

- 20. La reacción para la obtención de ácido peracético se llevó a cabo alimentando soluciones de anhídrido acético, peróxido de hidrógeno amónico acuoso en las proporciones siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Litros por hora</u>
Peróxido de hidrógeno (50 %)	26,8
Anhídrido acético	47,7
Amoniaco acuoso (1,30 %)	759,2

- 30. Esto proporcionó un pH de 5,6 y una proporción molar de ácido acético a peróxido de hidrógeno de 1,08 a 1 sobre una base del 100 % de peróxido de hidrógeno. La velocidad de introducción de los ingredientes fué la suficiente

319142



para que se creara un flujo turbulento, medido en número Reynolds de 20.000, la mezcla de reacción estuvo en la zona de la reacción durante 60 segundos y la temperatura de la reacción fué de 26°C.

- 5. El análisis realizado del contenido de peróxido diacetílico llevado a cabo un minuto después de haber introducido los ingredientes en el tubo (según salió del reactor), reveló la presencia de un 0,44 % (por el peso total de la mezcla de la reacción) de peróxido diacetílico. El producto
- 10. contenía un 3,25 % en peso de ácido peracético; una conversión del 78,0 % basada en el peróxido de hidrógeno introducido.

EJEMPLO 6

- Comparativo - Proceso de producción en lote.

- 15. Se llevó a cabo este experimento de producción en lote para comparar la cantidad de peróxido diacetílico producido en la misma proporción molar de peróxido de hidrógeno a anhídrido acético que la empleada en la reacción continua del Ejemplo 5, al mismo pH de 5,6 y con la misma temperatura de 26°C.
- 20.

- 25. Se cargaron por este orden 87,5 ml de agua, 3,8 ml de amoniaco acuoso (26,0 %), 6,0 ml de anhídrido acético y 3,2 ml de peróxido de hidrógeno (al 50 %) en un vaso de filtración en caliente de 200 ml dotado de un agitador magnético y colocado detrás de una pantalla Lucite de seguridad en caso de explosión. El tiempo de reacción se consideró desde el comienzo de la adición de anhídrido, cuya operación necesitó 17 segundos. El pH de la mezcla de la reacción fué de 5,6 y la temperatura de 26°C. A los 60 segundos, medidos según se ha indicado, la mezcla de la reac-
- 30.



5. ción contenía un 1,04 % de peróxido diacetílico como porcentaje en peso de la mezcla total de la reacción. La conversión de peróxido de hidrógeno a ácido peracético sobre una base de oxígeno activo fué del 66,7 % después de 60 segundos y la solución del producto contenía un 2,88 % en peso del perácido.

10. Los ejemplos anteriores demuestran la manera de realizar el procedimiento de este invento y sus ventajas. Los ejemplos comparativos números 5 y 6 ilustran la ventaja que supone el proceso continuo de este invento, indicado en el Ejemplo 5, sobre un método típico de producción en lote según procedimientos empleados hasta ahora, indicado en el Ejemplo 6. La formación de peróxido diacetílico se reduce de una forma sensible empleando el procedimiento de este invento sin que se vea afectada la conversión de peróxido de hidrógeno en ácido peracético. La razón de que la conversión sea relativamente pobre es que el método de producción en lote se tiene que realizar a temperatura baja por motivos de estabilidad del perácido; por lo que, al objeto de poder hacer una comparación se realizó el proceso continuo (Ejemplo 5) bajo las mismas condiciones.

25. Un punto adicional de importancia es que mientras el procedimiento continuo del Ejemplo 1 produce suficiente solución de ácido peracético para poder manejar un tren industrial de blanqueo en una jornada de 8 horas con una acumulación no superior a 13,6 lts de reactantes (tiene un caudal o rendimiento de 13,6 lts por minuto y emplea un tiempo de permanencia de un minuto), un método de producción en lote que proporcionará la misma cantidad necesaria de ácido peracético para un blanqueo correspondiente en una

30.

319142-22 -



- Jornada de 8 horas, requeriría una producción previa de 6.546 litros de solución de perácido. Aunque la producción se realizara en varias tandas en lugar de hacerlo en un solo lote, de todas maneras sería necesario producir grandes cantidades de solución de ácido peracético y almacenarlas para su uso eventual. Una cantidad de peróxido diacetílico como la de tan gran reserva de solución de ácido peracético resulta peligrosa, en particular porque el almacenamiento de peróxido diacetílico está expuesto a separación y concentración;
- 5.
- 10.
- Esta predisposición a la separación aumenta a temperaturas bajas que son las que se encuentran normalmente y con frecuencia en la práctica del blanqueo.

- Por consiguiente y en general, el procedimiento y aparato de este invento proporciona una ventaja real a los usuarios de soluciones acuosas de ácido peracético diluido, haciendo posible por primera vez que se pueda producir ácido peracético neutro a ácido de una forma económica y con garantías de seguridad a pie de obra. A pesar de que la utilidad del procedimiento se ha descrito en forma particular con relación a operaciones de blanqueo, se puede utilizar en todo tipo de operaciones que necesiten soluciones acuosas de ácido peracético diluido en un pH neutro a ácido.
- 15.
- 20.

N O T A

- 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; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 3 de Noviembre de 1964, Ser. No. 408.486, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios
- 25.
- 30.

319142 - 23 -



que conceden los Convenios Internacionales 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, sobre: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PRODUCCION DE

5. ACIDO PERACETICO", caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la producción de ácido peracético, con una concentración de un 0,5 a un 7,0 % en peso de ácido peracético, un pH de 5,4 a 7,0 libre de cantidades deletéreas de peróxido diacético, caracterizado porque comprende la introducción continua en una zona de reacción tubular a una velocidad suficiente para producir un flujo turbulento de los reactantes designado en números Reynolds de 5.000 a 30.000 y un tiempo de permanencia de los reactantes en la zona de la reacción de 30 segundos a 5 minutos, a una temperatura de 26 a 60°C, de los siguientes reactantes en las proporciones relativas dadas a continuación
10. (a) peróxido de hidrógeno acuoso en una cantidad que proporcione en la mezcla de la reacción una concentración de oxígeno activo de 0,8 a 12,0 volúmenes, (b) anhídrido acético en una cantidad que proporcione una proporción molar de anhídrido acético a peróxido de hidrógeno de 1,0 a 1,16:1 y
15. (c) un catalizador alcalino compatible con el oxígeno activo en una cantidad que proporcione un pH en la mezcla de la reacción de 5,4 a 7,0; y la extracción de la solución de ácido
20. peracético como producto de la reacción de la zona de reacción.
- 25.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador alcalino es hidróxido de amonio.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de anhídrido acéti-

30.



319142²⁴ -

co con respecto al peróxido de hidrógeno es de aproximada-
mente 1,08:1 y el tiempo de permanencia en la zona de la
reacción es de 1 a 2 minutos.

5. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una tem-
peratura de 43 a 54°C y a un pH de 5,5 a 6,0.

10. 5.- Aparato para realizar la reacción de an-
hídrido acético y peróxido de hidrógeno para producir áci-
do peracético de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
rizado porque comprende un reactor tubular en serpentín su-
mergido en un depósito con líquido que se extiende al me-
nos 304 mm en todas direcciones más allá del serpentín de
dicho reactor tubular, un dispositivo para introducir los
15. reactantes en dicho reactor tubular de serpentín a una ve-
locidad constante sin vibraciones u oscilaciones a través
de un dispositivo mezclador, y una salida para extraer el
producto en el extremo de dicho reactor opuesto al punto de
introducción de los reactantes, siendo dicho reactor tubu-
lar de serpentín un tubo que tiene un diámetro interior de
20. de 3 a 25,4 mm y una proporción de longitud con respecto
al diámetro interior de 300 a 3000:1 con capacidad para la
ruptura bajo una fuerza inferior a 703,0 kg/cm² de área de
la pared interior de dicho tubo.

25. 6.- Aparato, según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque el líquido dentro del cual se sumerge el
reactor tubular es agua.

30. 7.- Aparato, según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque el reactor tubular de serpentín es un
tubo de acero inoxidable con una sección transversal y un
grosor de hasta 0,50 mm.

319142

- 25 -



8.- "Procedimiento y aparato para la producción de ácido peracético"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria é ilustrado en el dibujo adjunto.

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

Madrid,

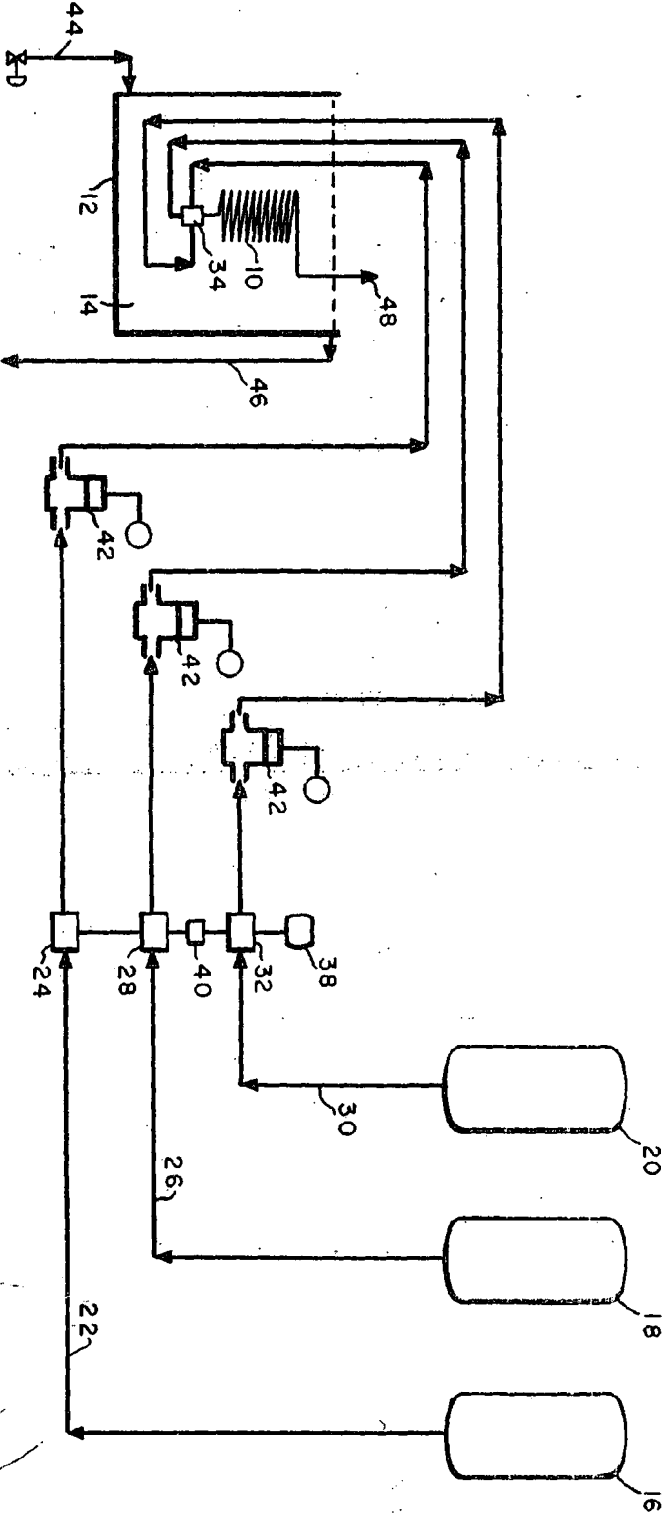
30 OCT. 1965

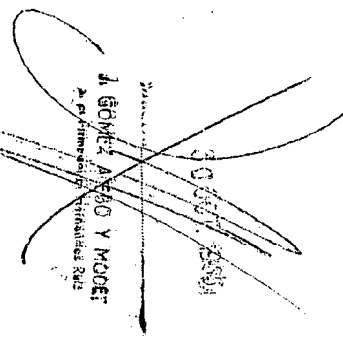
FMC CORPORATION
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

310142



ESCALA
VARIABLE




 J. GOMEZ A. SO Y MOGEL
 M. P. INGENIERO EN SISTEMAS HIDRAULICOS
 30/06/2004