



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una.

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy.- PARIS (8e)

FRANCIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PERACI-

DOS CARBOXILICOS ALIFATICOS"

Prioridad: Patente francesa n.º 55.309 del 29-3-66.



338277

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de perácidos carboxílicos alifáticos a partir de ácidos carboxílicos alifáticos y de peróxido de hidrógeno, que consiste en efectuar la reacción en presencia de productos resultantes de la deshidratación de ácido ortobórico.

La reacción de un ácido carboxílico con el peróxido de hidrógeno, que proporciona peróxido y agua, es reversible y se establece un equilibrio entre los cuatro compuestos:



Han sido propuestos numerosos medios para desplazar el equilibrio hacia la derecha, con miras a utilizar lo más completamente posible el peróxido de hidrógeno u obtener un perácido exento de uno u otro de los otros productos de la reacción, a menudo perjudiciales para la utilización prevista. En efecto, si a veces es posible utilizar tal cual la mezcla y completar la transformación del peróxido de hidrógeno "in situ", en el curso de ciertas epoxidaciones por ejemplo, este proceso simple resulta a menudo inadecuado en razón de las reacciones secundarias que pueden provocar los otros constituyentes de la mezcla: oxidación por el peróxido de hidrógeno, hidrólisis por agua, etc.

La mayor parte de las técnicas descritas recurren a la destilación de agua o perácido, o de ambos productos juntos, eventualmente en azeótropo con un tercer cuerpo. En ciertos casos, se opera esta destilación en presencia de una gran cantidad de un producto mineral ávido de agua - ácidos sulfúrico o fosfórico concentrados, anhídrido fosfórico, perclorato de magnesio, para obtener un destilado más concentrado en perácido.

Estas técnicas son peligrosas en razón de los riesgos de explosión presentados por los perácidos concentrados, incluso si se modera la temperatura de destilación operando a presión reducida. Por



338277

otra parte están esencialmente descritas para el ácido peracético y sus homólogos superiores y no podrían aplicarse a la obtención de ácido perbórmico, que es particularmente inestable.

5 También se ha intentado evitar los peligros inherentes a la destilación efectuando la reacción en presencia de una cantidad de agente deshidratante suficiente para combinarse con el agua presente o formada en el curso de la reacción. Pero los agentes preconizados hasta ahora no proporcionan una entera satisfacción desde un punto de vista económico. Así, el ácido sulfúrico concentrado, utilizado en gran
10 cantidad, permite desplazar notablemente el equilibrio y realizar una transformación bastante completa del peróxido de hidrógeno. Pero la mezcla así obtenida es una solución homogénea y es preciso, para recuperar el perácido, diluirla a continuación con una gran cantidad de agua fría y efectuar después una extracción por medio de un disolvente
15 no miscible. Más recientemente, se ha sugerido la utilización de resinas trocadoras de cationes, insolubles en el medio, deshidratadas por un caldeo previo. Pero estos son productos muy costosos, poco resistentes a la acción del agua oxigenada o del calor, y que tienden por tanto a degradarse bastante rápidamente en estas condiciones.

20 La solicitante ha comprobado que los productos obtenidos por deshidratación del ácido ortobórico, especialmente el ácido metabórico y el anhídrido bórico o cualquier mezcla intermedia, podían utilizarse preferentemente para fijar el agua en un medio de reacción del peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico.

25 Las ventajas que presentan estos productos son numerosas.

El ácido ortobórico es un producto industrial corriente y barato, que se deshidrata fácilmente mediante un caldeo moderado, sin sufrir degradación irreversible.

30 El ácido metabórico y el anhídrido bórico fijan el agua del medio de reacción, devolviendo ácido ortobórico, con una velocidad ele-



338277

vada, incluso a baja temperatura; la velocidad es comparable a la velocidad de formación del perácido, de forma que no se produce como resultado de ello aumento alguno en las duraciones de contacto.

5

Contrariamente a los ácidos minerales utilizados hasta ahora, los ácidos bóricos son ácidos muy débiles que no dan lugar a reacciones secundarias de descomposición, lo cual permite especialmente preparar perácidos muy inestables, por ejemplo ácido perbórico.

10

Los compuestos bóricos son poco solubles o insolubles en el medio de la reacción: basta pues, si se juzga necesario, filtrar el ácido ortobórico formado en el curso de la reacción, para tener una solución de perácido lista para ser empleada, sin que sea necesario destilar o extraer ciertos constituyentes del medio. Se lleva a cabo después por separado, en forma conocida, la deshidratación del ácido ortobórico, y se reciclan estos productos de deshidratación.

15

La cantidad de producto bórico a emplear depende a la vez de la forma en que se conduce la deshidratación del ácido ortobórico y de la cantidad de agua que se desea sustraer del medio resultante de la preparación del perácido carboxílico.

20

Sabido es que la deshidratación del ácido ortobórico H_3BO_3 se efectúa progresivamente, conduciendo primero al ácido metabórico HBO_2 por pérdida de una molécula de agua por molécula de ácido ortobórico, después el anhídrido bórico B_2O_3 por pérdida de 3 moléculas de agua a costa de dos moléculas de ácido bórico. Se han evocado igualmente otros intermediarios, menos definidos y de existencia discutida. En el marco del procedimiento, la deshidratación del ácido ortobórico puede regularse con miras a la obtención de uno u otro de los intermediarios citados anteriormente o mezclas cualesquiera. Lo más simple es tratar de obtener un producto constituido esencialmente por ácido metabórico, pudiendo conducirse en este caso la deshidratación del ácido ortobórico, como es sabido, a temperaturas moderadas del orden de 100 - 200°C.

30



338277

En este caso, siendo el ácido metabórico susceptible de combinarse con una molécula de agua en un medio acuoso, para dar de nuevo ácido ortobórico, la preparación del perácido se hará en presencia de al menos un mol de ácido metabórico por mol de agua a eliminar. Cuando se opere con anhídrido bórico se empleará al menos 1 mol de anhídrido bórico por 3 moles de agua a eliminar.

El agua que conviene eliminar, al menos parcialmente, para mejorar la preparación del perácido, proviene por una parte de la propia reacción, como se ha indicado anteriormente, y, por otra parte, el peróxido de hidrógeno se utiliza generalmente en estado de solución acuosa y los propios ácidos carboxílicos alifáticos pueden contener cierta cantidad de agua. Por razones evidentes de economía, conviene utilizar reactivos lo más concentrados posible, para no tener que poner en juego cantidades demasiado importantes de ácido bórico. Se prefiere pues utilizar peróxido de hidrógeno en solución acuosa concentrada, a 50 - 90% en peso por ejemplo, y ácidos carboxílicos a 98 - 100% en peso tales como los que normalmente pueden encontrarse en el comercio.

El procedimiento del invento puede aplicarse a la preparación de todos los perácidos susceptibles de formarse por reacción directa del peróxido de hidrógeno sobre el ácido carboxílico correspondiente. Ofrece un interés muy particular para la preparación de perácidos alifáticos inferiores, ácido perfórmico, ácido peracético, ácido perpropiónico, ácido perbutírico o ácido perisobutírico, en razón de las importantes utilizaciones industriales de estos perácidos. Pero pueden prepararse también otros perácidos alifáticos como ácido perpivalico, ácido perhexanoico, así como perácidos halogenados, como los perácidos mono-, di- y tricloraacéticos o los derivados bromados y fluorados correspondientes.

Sabido es que si ciertos perácidos, particularmente el ácido perfórmico, pueden prepararse en ausencia de un catalizador, es por



338277

lo general necesario utilizar un catalizador para disminuir el tiempo de duración de la reacción.

5 Los catalizadores habituales son los ácidos minerales u orgánicos fuertes, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos alquil o arilsulfónicos, etc. Se les utilizará también en el procedimiento según el invento, si fuera necesario.

10 Dada la inestabilidad de los perácidos, conviene diluir el medio para efectuar la reacción, lo que puede hacerse utilizando un exceso de ácido carboxílico como disolvente, por ejemplo, utilizando 2 a 20 veces la cantidad teórica de ácido. De este modo puede utilizarse, cuando se desea efectuar la reacción sin exceso de ácido carboxílico, o con un exceso moderado insuficiente para llevar a cabo la dilución, un disolvente que sea inerte con respecto a los diversos reactivos. La cantidad de disolvente a utilizar puede escogerse de tal manera por
15 ejemplo que la concentración final del perácido en la solución sea aproximadamente de 5 a 60% en peso.

20 Pueden utilizarse los disolventes más variados: hidrocarburos, por ejemplo: éter de petróleo, ciclohexano, benceno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano; éteres alifáticos o cíclicos, por ejemplo: dietiléter, diisopropiléter, metiltertiobutiléter, dimetiléter, etilenglicol, tetrahidrofurano, dioxano, etc.; ésteres, por ejemplo: acetato de etilo, acetato de butilo, formiato de isopropilo, formiato de butilo, propionato de etilo, isobutirato de etilo, diformiatos y diacetatos de etilenglicol, propilenglicol, butanediol -1 -2, butanediol -2 -3, etc.; quetonas saturadas de 3 a 6 átomos de carbono, nitrilos alifáticos saturados como acetonitrilo, propionitrilo, isobutironitrilo, etc. También pueden utilizarse mezclas de disolventes.

25 Se efectúa la reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C. Puede operarse en discontinuo en un reactor agitado, o en
30



338277

continuo, por ejemplo en una serie de reactores agitados dispuestos en cascada.

Los cuatro ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el procedimiento según el invento.

5

EJEMPLO 1

10

a) Se colocó en un matraz provisto de un agitador y enfriado por un baño de agua: 46,5 g de ácido fórmico a 99% (1 mol), 48,5 g de una solución acuosa al 70% de peróxido de hidrógeno (1 mol), 500 g de cloruro de metileno y 88 g de ácido metabórico (2 moles). Se agitó esta mezcla a 20-22°C y se dosificó periódicamente el peróxido de hidrógeno no transformado y el ácido perfoómico producido.

b) A título de comparación, se efectuó paralelamente la misma reacción en ausencia de ácido metabórico, permaneciendo iguales todas las demás condiciones.

15

Se observaron los grados de transformación siguientes, en % teórico:

20

	<u>a</u>	<u>b</u>
Después de 0,5 horas	72%	-
" . 1 hora	80%	25%
" 2,5 horas	89,5%	36%

EJEMPLO 2

25

Se operó como en el ejemplo 1, pero reduciendo la cantidad de cloruro de metileno a 250 g. Después de tres horas y media de reacción a 20 - 22°C, el grado de transformación en ácido perfoómico era de 94,8% teórico.

EJEMPLO 3

30

Se agitaron durante 3 horas y media, a 20 - 25°C, 116 g de ácido fórmico al 99% (2,5 moles), 48,5 g de una solución acuosa al 70% de peróxido de hidrógeno (1 mol), 200 g de cloruro de metileno y 88 g de ácido metabórico. El grado de transformación del peróxido de hidró-

338277

201



geno en ácido perfo'rmico alcanzó un 96,1%.

EJEMPLO 4

5 Se operó como en el ejemplo 1, reemplazando el cloruro de metileno por 300 g de cloroformo. En treinta minutos de reacción a 20 - 22°C, el grado de transformación en ácido perfo'rmico era de 80 - 81% teórico; después de tres horas alcanzó un 94,5%.

EJEMPLO 5

10 232 g de ácido fórmico al 99% (5 moles), 48,5 g de una solución acuosa al 70% en peso de peróxido de hidrógeno (1 mol) y 105 g de ácido metabórico (2,4 moles) fueron agitados durante treinta minutos a 18 - 20°C. El grado de transformación del peróxido de hidrógeno en ácido perfo'rmico alcanzó un 96%.

15 En ausencia del ácido metabórico, el grado de transformación era de un 35% al cabo de treinta minutos y se elevó, después de tres horas de reacción, a un máximo de 84 - 85% en razón del equilibrio de la reacción.

EJEMPLO 6

20 325 g de ácido fórmico al 99% (7 moles), 48,5 g de una solución acuosa al 70% de peróxido de hidrógeno (1 mol) y 88 g de ácido metabórico (2 moles) fueron agitados durante dos horas a 15°C. El grado de transformación de H₂O₂ en ácido perfo'rmico fue de un 97,4%.

EJEMPLO 7

25 270 g de ácido acético glacial (4,5 moles), 48,5 g de una solución acuosa al 70% de peróxido de hidrógeno (1 mol), 88 g de ácido metabórico (2 moles) y 2 g de ácido sulfúrico concentrado fueron agitados durante dos horas y media a 20 - 22°C. El grado de transformación de H₂O₂ en ácido peracético alcanzó 97,7 % si bien en ausencia de ácido metabórico era aproximadamente de un 83%.

EJEMPLO 8

30 60 g de ácido acético glacial (1 mol), 68 g de una solución

338277



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de perácidos carboxílicos alifáticos a partir de ácidos carboxílicos alifáticos y de peróxido de hidrógeno, que consiste en efectuar la reacción en presencia de productos resultantes de la deshidratación del ácido ortobórico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, con las características complementarias que se dan a continuación en todas sus combinaciones técnicamente posibles:

a) los productos resultantes de la deshidratación del ácido ortobórico están constituidos por ácido metabórico o anhídrido bórico o sus mezclas;

b) se utiliza al menos 1 mol de ácido metabórico por mol de agua a eliminar o 1 mol de anhídrido bórico por 3 moles de agua a eliminar;

c) se utiliza el peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 50 - 90% en peso, los ácidos carboxílicos al 98 - 100% en peso;

d) se opera en presencia de ácidos minerales u orgánicos fuertes como catalizadores;

e) se efectúa la reacción utilizando un exceso de ácido carboxílico, por ejemplo 2 a 20 veces la cantidad teórica;

f) se efectúa la reacción en presencia de un disolvente inerte o de una mezcla de disolventes;

g) se opera según f) de tal manera que la concentración final del perácido está comprendida entre 5 y 60% en peso;

h) se trabaja entre 0 y 70°C, con preferencia entre 10 y 40°C.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PERACIDOS CARBOXILICOS ALIFATICOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen-

338277 2



te Memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 de Marzo de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30