

3 6 4 3 2 8

P.- 40.911

VTH/hk
N 330/12



30 NOV 1970

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-07
SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. CHEFARO MAATSCHAPPIJ

~~entidad de responsabilidad~~ compañía holandesa de responsabilidad limitada
con domicilio en Keileweg 8, Rotterdam, Holanda

por: "METODO PARA PURIFICAR UN PEROXIDO ORGANICO IMPURO".
(Clase Internacional Co7c).



La presente invención se refiere a un método para purificar peróxidos orgánicos que son sólidos a las temperaturas normales y fusibles a temperaturas menores de 120°C, y a un dispositivo para efectuar dicho método.

5

En particular, la invención se refiere a un método para separar un peróxido orgánico en estado purificado, a partir de suspensiones acuosas del mismo, siendo dicho peróxido sólido a las temperaturas normales, y fusible a temperaturas menores de 120°C, según el cual método dicha suspensión es convertida, por calentamiento, en una emulsión acuosa de la masa fundida del peróxido orgánico, dividiéndose dicha emulsión de la masa fundida, en un separador centrífugo (por ejemplo una centrífuga de platos) en una fase acuosa y una fase de peróxido líquido, y dejando solidificar por enfriamiento la fase de peróxido separada; y también a un dispositivo para efectuar dicho método.

10

15

Asún más en particular, la invención se refiere a la separación en estado purificado, de peróxidos de diacilo alifáticos, a partir de una suspensión de los mismos en agua.

20

Los peróxidos de diacilo alifáticos, a las temperaturas a las que están en estado fundido, no son estables, y sobre todo no son estables cuando están en contacto con fluidos acuosos que contienen, por ejemplo, sustancias alcalinas.

25

En general, los peróxidos de diacilo alifáticos se obtienen haciendo reaccionar los cloruros de ácido correspondientes con peróxido sódico o peróxido de

30



hidrógeno y lejía, en medio acuoso. Las temperaturas aplicadas durante tal reacción pueden variar mucho. Así, en Houben-Weyl (vol. VIII) (1952), pág. 40, línea 25, se dice que los peróxidos de diácido alifáticos se preparan preferiblemente a temperaturas comprendidas entre -5 y -10°C. A estas bajas temperaturas, la velocidad de formación de los peróxidos es pequeña, y por tanto el tiempo de reacción es largo, es decir, aproximadamente 1 hora.

Según la solicitud de patente holandesa nº 270.329, este tiempo de reacción se puede reducir considerablemente efectuando la reacción a temperaturas comprendidas entre 50 y 60°C, con lo que el tiempo de reacción se reduce a de 30 seg a 5 min. Si después se enfría rápidamente toda la mezcla hasta la temperatura ambiente, el tiempo de residencia del peróxido a tales altas temperaturas se acorta tanto que sustancialmente no tiene lugar ninguna descomposición del peróxido de diácilo.

Sin embargo, independientemente de la manera de preparación, según se ha descrito antes, por métodos en frío o en caliente, el peróxido de diácilo obtenido no es aún lo suficientemente puro para muchos fines. Así, puede contener cloruro de ácido que aún no ha reaccionado, y también ácido graso libre, y/o sus sales alcalinas, que se han formado como productos secundarios durante la reacción de formación del peróxido, o que ya estaban presentes como impurezas en el cloruro de ácido. Por tanto, el producto se ha de someter a un tratamiento posterior, que generalmente consiste en un intenso lavado con agua, lejía diluída u otras soluciones acuosas de productos químicos. El lavado de la forma cristalizada del peróxi-



do de diacilo alifático consume mucho tiempo, también debido a que el cloruro de ácido que no ha reaccionado solo reacciona lentamente con el agua, a la baja temperatura de lavado generalmente empleada. Además, las impurezas ocluidas en los aglomerados cristalinos son difíciles de eliminar.

Es claro que la purificación se realizaría de forma mucho más rápida y mucho más completa si fuera posible trabajar a temperaturas superiores al punto de fusión del peróxido. En tal caso, no solo tiene lugar mucho más rápidamente la descomposición del cloruro de ácido que no ha reaccionado, aumentando al mismo tiempo la solubilidad de las diversas impurezas en agua, sino que además el contacto entre las dos fases fluídas así formadas es mucho más íntimo, y por tanto el lavado es más eficaz. Sin embargo, un requisito previo para este contacto fluido-fluido es que no dure demasiado tiempo, ya que lo contrario se descompondría una parte del peróxido.

Así, por ejemplo, en la solicitud de patente holandesa nº 270.329, antes mencionada, se indica en la tabla de la pág. 3 de la descripción que la duración total del contacto entre agua y peróxido de dilauroílo, a temperaturas comprendidas entre 50 y 60°C, no debe exceder preferiblemente de 2 min.

En la solicitud de patente holandesa nº 6.611234 se describe un método y dispositivo para secar un peróxido orgánico, según el cual se bombea una suspensión del peróxido en agua a un recipiente de fusión provisto de medios de agitación, en el cual recipiente se convierte la suspensión en una emulsión, por adición de una cierta



cantidad de agua a de 80 a 90°C. La emulsión obtenida se transporta a un separador centrífugo, a través de un tamiz existente en el fondo del recipiente y un conducto que conecta al tamiz con el separador. En el separador, la emulsión se divide en una fase acuosa y una fase de peróxido líquido seco, dejándose que esta última solidifique por enfriamiento. Aunque se dice que el tiempo medio de residencia de la emulsión en el recipiente se elige de manera que sea tan corto que no tenga lugar descomposición del peróxido, un inconveniente del método consiste en que el tiempo de residencia real de una parte del peróxido a altas temperaturas es tan largo, de todos modos, que no se puede evitar algo de descomposición.

Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que la separación en estado purificado de peróxidos orgánicos sensibles al calor, tales como peróxidos de diacilo a partir de sus suspensiones acuosas, se puede efectuar fácilmente transportando una suspensión acuosa del peróxido a un separador centrífugo, mientras se inyecta vapor de agua en estado finamente dividido, en la suspensión, durante su desplazamiento hasta dicho separador. En otra realización de la invención, la suspensión se divide en una pluralidad de pequeñas corrientes, con lo que se inyecta vapor de agua en cada corriente. El vapor de agua es inyectado en cantidad tal que la suspensión, considerada como un todo, se lleva hasta una temperatura justamente superior al punto de fusión del peróxido orgánico, con lo que la suspensión se convierte gradualmente en emulsión durante su transporte hacia el separador de fluidos, eligiéndose la longitud de la trayectoria, a lo largo de



la cual se requiere que se desplace la suspensión, de tal manera que la conversión de la suspensión en emulsión se haya completado justamente cuando el flujo o flujos llegue(n) al separador. Después se separa el peróxido orgánico como fase fluida, en dicho separador, a partir de la emulsión, y se deja que el peróxido orgánico solidifique por enfriamiento rápido.

Combinando de esta forma el método de separación de dos fluidos inmiscibles, conocidos por sí mismo, con una técnica de calentamiento y enfriamiento especialmente rápidos, se ha hallado que es posible conseguir una purificación extremadamente eficaz de los peróxidos orgánicos sensibles al calor que son sólidos a las temperaturas normales y fusibles a menos de 120°C, siendo el tiempo de contacto de los dos fluidos (o líquidos), a temperaturas mayores que el punto de fusión del peróxido orgánico, tan corto que el peróxido no se descompone, o no se descompone perceptiblemente, mientras que la purificación es sustancialmente total. En el caso de los peróxidos de diacilo alifáticos se pueden conseguir, según este método, grados de pureza que son mayores del 99%. Generalmente, un grado de pureza de esta clase no se puede conseguir usando métodos de lavado usuales, o solo se consigue a costa de mucho tiempo y trabajo. En particular, en relación con el contenido de ácido graso, un grado de pureza mayor del 99% constituye un perfeccionamiento muy drástico.

Usando el presente método se puede mantener en un valor extremadamente corto la duración del contacto de las dos fases fluidas. Si se desea, el tiempo de con-

28 MAR



tacto se puede mantener fácilmente dentro de 2 min. El tiempo de contacto se regula eligiendo la longitud y diámetro del tubo o tubos a través de los cuales se introduce en el separador la suspensión/emulsión, la velocidad de alimentación, y también la temperatura y cantidad del vapor de agua inyectado.

En la práctica se ha hallado que es conveniente un diámetro interior de tubo comprendido entre 1 y 3 cm. La presión del vapor de agua se elige generalmente de entre 2 y 5 atm, siendo la temperatura correspondiente del vapor de agua de 120 a 150°C.

El método de purificación de peróxidos de ciclo alifáticos, tales como peróxido de dilauroilo, peróxido de dicapriloilo, etc., es tal que el peróxido es bombeado continuamente, en forma de suspensión acuosa, a través de un tubo aislado estrecho (diámetro interior igual a 2 cm, por ejemplo) en el que se inyecta simultáneamente vapor de agua finamente dividido (que tiene una presión de 3 atm, por ejemplo), regulándose la cantidad de vapor de agua inyectado de manera que se suministre justamente el calor que sea necesario para convertir la suspensión en emulsión, a una temperatura unos pocos grados mayor que el punto de fusión del peróxido orgánico (en el caso del peróxido de dilauroilo, aproximadamente 55°C), y eligiéndose la longitud del tubo aislado estrecho de tal manera que, según la velocidad lineal de circulación, que puede ser de 0,5 a 2 m por segundo, se consiga al final un equilibrio térmico exacto, es decir, que el tubo sea lo suficientemente largo para conseguir el resultado de que en el tubo, en el extremo del mismo que

28 MAR



está conectado con el separador, se obtenga una emulsión en la que ya no haya presentes más partes sin fundir.

5 Después, la emulsión así obtenida es introducida directamente en una centrífuga de platos precalentada, en la que tiene lugar la separación entre las fases orgánica y acuosa. El peróxido fundido preparado de esta forma se devuelve después muy rápidamente al estado sólido (por ejemplo sobre una banda de enfriamiento).

10 El tubo aislado en el que tiene lugar el intercambio de calor interior puede consistir simplemente en un tubo metálico que tiene una camisa aislante. Se puede usar como "camisa" aislante, por ejemplo, un recipiente que contenga agua a la temperatura constante deseada. Si 15 el tubo metálico se dispone dentro de él, en forma de espiral, se evita eficazmente cualquier posibilidad de que tenga lugar una pérdida de calor entre la dispersión/emulsión y el entorno exterior.

20 Usando este método, no solo se pueden conseguir tiempos de residencia extremadamente cortos del peróxido en estado fundido, sino que, además, la temperatura se puede regular muy fácil y exactamente. Este último factor es significativo en relación con la no peligrosidad del método. La disminución de la temperatura provoca obturaciones en el aparato, y el aumento de la temperatura pro- 25 voca un aumento muy rápido de la velocidad de descomposición.

30 La ventaja del tubo de alimentación relativamente estrecho, en combinación con la inyección de vapor de agua, es que, con la presente conversión continua de la



284

suspensión en emulsión, el tiempo de residencia a la alta temperatura de la sustancia sensible al calor es uniforme en cada parte de la suspensión. Es sorprendente que aunque se usan temperaturas de vapor de agua comprendidas entre 120 y 150°C, no tiene lugar ninguna o sustancialmente ninguna descomposición del peróxido orgánico. Esto es debido probablemente a la intensa mezcla del vapor de agua y la suspensión, por inyección del vapor de agua a presión y en forma finamente dividida.

Como ya se ha dicho, se ha hallado, sorprendentemente, al efectuar el método según la invención, que se consigue una purificación extremadamente buena a pesar de los extremadamente cortos tiempos de contacto del peróxido fundido con la fase acuosa. Esta purificación se puede perfeccionar aún más añadiendo también al agua de suspensión algunos productos químicos específicos tales como, por ejemplo, sustancias que reaccionen con ácidos o álcalis, (estas últimas para la eliminación de ácido graso), emulsivos o antiemulsivos específicos, etc. Otra ventaja de este método, naturalmente, es el extremadamente considerable ahorro respecto a agua y tiempo de lavado.

El comportamiento del procedimiento según la invención se discute en más detalle por referencia al dibujo adjunto, en el que se muestra una realización preferida de un dispositivo mediante el cual se puede efectuar el método según la invención.

En un recipiente 2, provisto de medios 1 de agitación, se agita el peróxido orgánico impuro, por ejemplo peróxido de dilauroilo, con agua, a temperatura ambiente



o a temperatura ligeramente superior, hasta formar una
suspensión que es transportada por un conducto 4, con
ayuda de una bomba 3. En dicho conducto está dispuesto
un inyector 5 de vapor de agua, construido de tal manera
5 que el vapor de agua introducido por 6 es mezclado rá-
pida e íntimamente con la suspensión. La suspensión/emul-
sión obtenida se sigue transportando por una corta es-
piral 7 dispuesta en un baño 8 de fluido o líquido, cuyo
contenido se mantiene a temperatura constante (60°C en
10 el caso del peróxido de dilauroílo). En dicha espiral tie-
ne lugar un intercambio de calor interior completo. La
emulsión obtenida se sigue transportando por un corto
miembro 10 de conexión, aislado, hasta un separador 11
centrífugo. El peróxido orgánico fundido purificado que
15 sale del separador se lleva al estado sólido sobre una
banda 12 de enfriamiento.

Los medios de medida de temperatura y registro
de temperatura (que no se muestran) instalados en la po-
sición 9, se usan para el ajuste y regulación automáticos
20 de la cantidad de vapor de agua introducida por 6. Desde
luego, el método se puede efectuar también bajo presión,
sin salir por ello del ámbito de la invención.

También se pueden usar otros métodos de enfria-
miento del producto purificado, por ejemplo técnicas de
25 granulación, o enfriamiento en tambores rotatorios con re-
frigeración interior.

Para que la discusión sea completa, se hace ob-
servar que en los métodos conocidos de preparación de pe-
róxidos de diacilo alifáticos, según se han descrito an-
30 tes en las págs. 1 y 2 el peróxido se obtiene en forma de



polvo cristalino fino, de manera que la preparación de una suspensión acuosa del mismo se puede efectuar fácilmente.

EJEMPLO ESPECIFICO

5 Una suspensión en agua de peróxido de laurolico impuro al 20% en peso se bombea continuamente a través de un tubo aislado (2 cm. de diámetro interior) a una velocidad de 1.300 litros por hora. Se inyecta en la suspensión vapor de agua finamente dividido que tiene una
10 presión de 3 atmósferas (absolutas) y una temperatura de 133°C en una cantidad de 96 kg/hora. La longitud de la conducción desde el inyector de vapor de agua al separador es de 18 m. La emulsión obtenida al final de la conducción se separa en una centrífuga de platos en una fase
15 acuosa y una fase peróxido líquido. La fase de peróxido líquido se solidifica por enfriamiento rápido en capas delgadas en una correa de refrigeración sin fin y se separa con rasquetas en el punto de vuelta de la correa.

20 La pureza del producto de partida y del producto obtenido se tabulan a continuación.

TABLA

	<u>Producto impuro</u>	<u>Producto purificado</u>
25 Peróxido	95,5% en peso	99,6% en peso
Acido graso	0,7 % en peso	0,14% en peso
Jabones	1,0 % en peso	30 ppm
Cl	0,1 % en peso	50 ppm
Agua	2 - 3 % en peso	0,18% en peso

30

19.3.69



30 NOV 1978

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 4 de Marzo de 1.968, N° 68-03015, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Método para purificar un peróxido orgánico impuro que es sólido a la temperatura ambiente y fusible a temperaturas por debajo de 120°C, cuyo método comprende formar una suspensión acuosa del peróxido orgánico y transportar la suspensión a un separador mientras se inyecta en la suspensión vapor de agua vivo o a presión, finamente dividido, suficiente para convertir la suspensión en una emulsión, centrifugar la emulsión para separar el peróxido líquido de la misma y enfriar el peróxido líquido.

20

25

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la fusión del peróxido es completada inmediatamente antes de la inyección de la emulsión dentro del separador, y en el cual el peróxido está a una temperatura mayor que la temperatura ambiente antes de centrifugar durante

30

30 NOV 1970



un tiempo suficientemente corto para evitar cualquier descomposición sustancial del peróxido.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual, durante el transporte a separador, la suspensión es dividida en una pluralidad de corrientes estrechas y el vapor de agua es inyectado dentro de cada corriente.

4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual el vapor de agua es inyectado a una presión de 2 a 5 atmósferas.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la suspensión acuosa es una suspensión de un peróxido de diacilo alifático impuro en agua.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el peróxido orgánico está en estado fundido durante al menos 2 minutos.

7.- METODO PARA PURIFICAR UN PEROXIDO ORGANICO IMPURO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

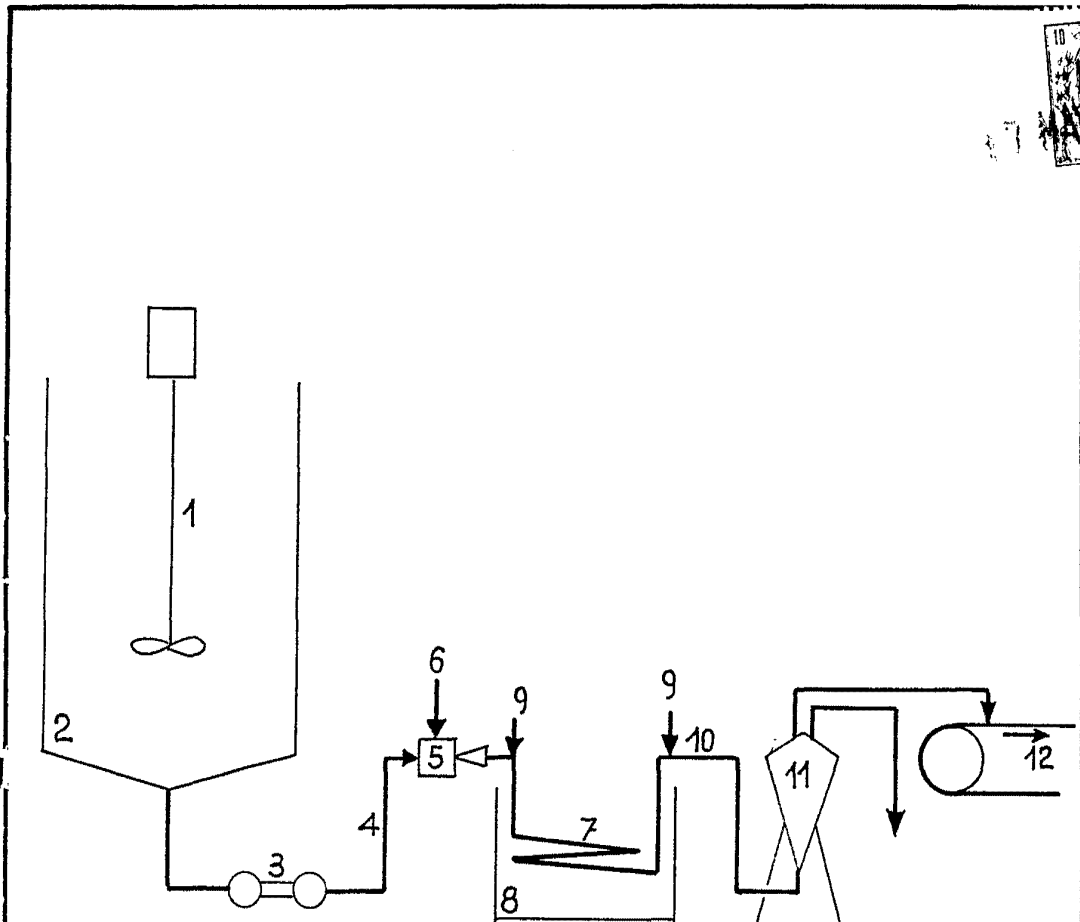
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 NOV. 1970

P.A.

25



ESCALA VARIABLE

Artur