



ESPAÑA

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|--------|----|--------|----|-----------------------|----|----|
| 19 | ES | 20 | NUMERO | 21 | 447407 | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 23 | AI |
|----|----|----|--------|----|--------|----|-----------------------|----|----|

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|---------------|----|---------------------|----|----------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | P 25 19 295.4 | | 30 de abril de 1975 | | ALEMANIA |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 41 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C07C | | |

| | |
|----|--|
| 61 | TITULO DE LA INVENCION |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE SOLUCIONES ORGANICAS DE ACIDOS PERCARBOXILICOS. |

| | |
|----|---|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, y DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER |

| | |
|--|---|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana, y Frankfurt/Main, República Federal Alemana. |

| | |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Dr. Günter Prescher, Dr. Gerd Schreyer, Dr. Helmut Waldmann, Dr. Wulf Schwerdtel. |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | |

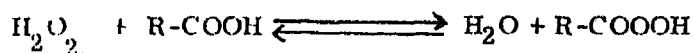
1 La presente invención se refiere a un procedimiento
continuo mejorado para la producción de soluciones orgánicas de
ácidos carboxílicos.

5 Los ácidos percarboxílicos en solución orgánica
sirven para la realización de reacciones de oxidación selectivas. Por
ejemplo, con la solución orgánica de un ácido carboxílico como agente
de epoxidación, pueden transformarse olefinas en óxidos de olefinas
(D. Swern. "Organic Peroxides", Wiley Interscience 1971, Tomo 2, pá-
ginas 355-413, particularmente páginas 360 y siguientes).

10 Soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos ali-
fáticos con hasta 4 átomos de carbono, así como de ácidos percarboxí-
licos aromáticos pueden ser producidas, como es conocido, por reac-
ción de peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico en presencia de
un catalizador ácido bajo subsiguiente extracción del ácido percarboxílico
15 de la mezcla de reacción obtenida (D. Swern, 1. c. Tomo 1, páginas
313-497). Como catalizador ácido, se emplean generalmente compuestos
fuertemente ácidos hidrosolubles, particularmente ácido sulfúrico. Pero
también fuertes ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos orgánicos hidro-
solubles, tales como ácido metanosulfónico, son apropiados. (D. Swern,
20 1. c. Tomo 1, página 317).

La mezcla de reacción obtenida en la reacción de
peróxido de hidrógeno y de un ácido carboxílico en presencia de un ca-
talizador ácido hidrosoluble, contiene siempre peróxido de hidrógeno no
reaccionado, como surge de la siguiente ecuación en la cual significan
25 RCOOH un ácido carboxílico y RCOOOH un ácido percarboxílico y que

1 demuestra que se trata de una reacción de equilibrio.



5 Si ahora se extrae una mezcla de reacción así obtenida para la obtención del ácido percarboxílico, en forma conocida, se obtiene en el refinado, además del catalizador ácido hidrosoluble, también, el peróxido de hidrógeno no reaccionado. Por regla general, este refinado es desechado. Pero también se describieron procedimientos para la producción de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos, en los cuales el refinado fué elaborado a fin de devolver los componentes que se encuentran en el mismo, total o parcialmente a la reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico.

10

Según el procedimiento de la Patente publicada sin examen de la Rep. Fed. Alemana (en adelante abreviada "Pte. p. s. e. RFA" No. 2.312.281), se procede de tal manera que el peróxido de hidrógeno no reaccionado contenido en el refinado es destruido y el catalizador ácido es regenerado por reconcentración (Pte. p. s. e. RFA No. 2.312.281, página 5, párrafo 3).

15

De acuerdo con otro procedimiento según Pte. p. s. e. RFA No. 2.262.970, se recupera tanto el peróxido de hidrógeno no reaccionado contenido en el refinado, como también el catalizador ácido contenido en el mismo, para la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido carboxílico, entregándose el refinado a una unidad evaporadora, en la cual el agua introducida con las sustancias de partida y el agua formada en la reacción es destilada por la cabeza, y el producto

20

25

1 de salida del fondo que contiene esencialmente el peróxido de hidrógeno
no reaccionado y el catalizador ácido, es devuelto a la reacción de peró-
xido de hidrógeno con ácido carboxílico. El H_2O_2 necesario para com-
pletar el peróxido de hidrógeno gastado en la reacción con ácido carbo-
5 xílico, es agregado después de la reconcentración del refinado (Pte. p. s. e.
RFA No. 2.262.970, página 2, tercer párrafo completo). Según este pro-
cedimiento, para los rendimientos en ácido percarboxílico se mencionan
tales de un 87 hasta un 90,5 %, calculado sobre el peróxido de hidrógeno
aplicado (Pte. p. s. e. RFA No. 2.262.970, Ejemplo 1).

10 Ante a esto, ahora fué encontrado un procedimiento
para la producción continua de soluciones orgánicas de ácidos per-
carboxílicos por reacción de peróxido de hidrógeno acuoso con el co-
rrespondiente ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido hi-
drosoluble, por extracción de la mezcla de reacción obtenida con un
15 disolvente orgánico y por devolución del refinado conteniendo peróxido
de hidrógeno a la reacción, después de la reconcentración por elimina-
ción destilativa de agua, caracterizado porque se aplica el refinado con-
juntamente con la cantidad total del perhidróxido de hidrógeno que co-
rresponde esencialmente al consumo de peróxido de hidrógeno en la
20 reacción, o con una parte del mismo que corresponde esencialmente al
consumo de peróxido de hidrógeno en la destilación para la eliminación
de agua, y bajo presión reducida se remueve destilativamente aquella
cantidad de agua que corresponde esencialmente a la suma del agua de
reacción formada y del agua introducida en el procedimiento con los
25 productos de aplicación, y se devuelve el producto de fondo de la desti-

lación a la reacción.

Por la sencilla medida de aplicar nuevo peróxido de hidrógeno que es necesario para la reacción de peróxido de hidrógeno acuoso con ácido carboxílico, conjuntamente con el refinado de la extracción, en la destilación destinada para la eliminación de agua, y de devolver el producto de fondo obtenido en la destilación, a la reacción con el ácido carboxílico, sorprendentemente se logra un aumento bien considerable del rendimiento en ácido percarboxílico. Por lo general, en el procedimiento según la invención, el rendimiento en ácido percarboxílico asciende a más de un 95%, por ejemplo de aproximadamente un 97 %, calculado sobre peróxido de hidrógeno aplicado en el procedimiento.

Para el procedimiento según la invención, como ácidos carboxílicos, son apropiados ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los correspondientes ácidos carboxílicos pueden contener hasta 20, preferiblemente hasta 8 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos pueden estar substituidos por fluor o cloro.

Como ácidos carboxílicos alifáticos entran en consideración, por ejemplo: los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valeriano, trimetilacético, capríco, heptílico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecánico, laurico, miristínico, pentadecánico, palmítico, esteárico, aráquico, fluoracético, trifluoracético, cloroacético, dicloroacético, tricloroacético, α -cloropropiónico, α -fluorpropiónico, β -cloropropiónico, succínico, glutárico, adípico, subérico, azeláico, sebácico. Como ácidos carboxílicos cicloalifáticos

1 sean mencionados: los ácidos ciclopentanocarboxílico, ciclohexanocarboxílico, cicloheptanocarboxílico, ciclohexanodicarboxílico-1,3, ciclohexanodicarboxílico-1,4. Como ácidos carboxílicos aromáticos entran en consideración los ácidos benzóico, p-clorobenzóico, ftálico, naftalenocarboxílico, bencenodicarboxílico-1,3, bencenodicarboxílico-1,4.

5 Particularmente apropiados para el procedimiento según la invención son los ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, tales como los ácidos fórmico, acético, propiónico, n-butírico e isobutírico. Bien particularmente apropiado es el ácido propiónico.

10 Como catalizadores ácidos hidrosolubles pueden emplearse ácido sulfúrico, sales ácidas del ácido sulfúrico, así como ácido fosfórico, ácidos sulfónicos, ácidos sulfónicos clorados o fluorados o mezclas de estos catalizadores ácidos. En detalle sean mencionados ácido sulfúrico, sulfato de sodio e hidrógeno, sulfato de potasio e hidrógeno y los ácidos metano-, etano-, propano-, butano-, isobutano-, 15 benceno-, tolueno-, trifluormetano-, 1-fluormetano-, perfluoretano-, perfluorpropano- y perfluorbutanosulfónicos. De preferencia, se emplea ácido sulfúrico. Naturalmente puede ser conveniente, -p.ej. en el caso de la aplicación de ácidos carboxílicos menos hidrosolubles, tales como 20 el de cadena larga del tipo del ácido láurico- emplear los catalizadores en cantidades mayores. Esto puede ser particularmente el caso, si el catalizador ácido, p.ej. el ácido sulfúrico concentrado, ha de servir simultáneamente de disolvente (véase también D. Swern "Organic Peroxides", Wiley Interscience 1971, Tomo 1, página 484).

1 carboxílicos son apropiados todos los disolventes inmiscibles con agua
que sean prácticamente inertes para peróxido de hidrógeno, ácido per-
carboxílico y el catalizador ácido. Son apropiados, por ejemplo:
hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, hidrocarburos
5 clorados, así como ésteres de ácidos carboxílicos y éteres. El número
de los átomos de carbono en estos compuestos de disolvente es, por lo
general, de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10. Agentes extractores apro-
piados son, por ejemplo; n-pentano, isooctano, ciclohexano, benceno,
tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano,
10 1,2-dicloropropano, acetato de metil., acetato de etilo, acetato de n-
propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isoamilo,
propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y
propionato de butilo, éter dietílico, éter di-ter-butílico, así como cloro-
benceno. De preferencia, se emplean hidrocarburos clorados, tales co-
15 mo cloruro de metileno o dicloroetano e hidrocarburos aromáticos, con
particular preferencia, se emplea benceno como agente extractor para
el procedimiento según la invención.

La proporción molar de aplicación de peróxido de
hidrógeno a ácido carboxílico puede ser variada dentro de límites am-
20 plios. A título de ejemplo, la proporción de peróxido de hidrógeno:
ácido carboxílico = 0,5-30 : 1. De preferencia, se elige para la reac-
ción una proporción molar de peróxido de hidrógeno: ácido = 0,8-1,5:
1 y bien preferiblemente de 0,9-1,3; 1. La concentración del peróxido
de hidrógeno acuoso empleado asciende generalmente a menos de un
25 60 % en peso. La temperatura de reacción está, por lo general, entre

1 10 y 70°C. Convenientemente se trabaja debajo de 60°C. Para la reac-
ción son particularmente ventajosas temperaturas inferiores a 45°C.
Es bien particularmente conveniente atenerse a temperaturas de reac-
ción de 30 a 40°C. Para la reacción del ácido carboxílico con peróxido
5 de hidrógeno, la presión no es de importancia, de modo que puede tra-
bajarse a la presión normal, a presiones elevadas o también a una pre-
sión reducida. Por lo general, es conveniente trabajar a presiones infe-
riores a 1,1 bar. Generalmente se lleva a cabo la reacción del ácido
carboxílico con el peróxido de hidrógeno hasta el ajuste del equilibrio
10 entre ácido percarboxílico y ácido carboxílico. Sin embargo, es posible
también interrumpir la reacción antes de alcanzar el equilibrio y en-
tregar la mezcla de reacción obtenida a la extracción con el disolvente
orgánico. La extracción de la mezcla de reacción proveniente de la reac-
ción de ácido carboxílico y de peróxido de hidrógeno, por lo general,
15 es realizada de tal manera que ácido percarboxílico y ácido carboxílico
son extraídos en la forma más completa posible, de modo que el refinado
contiene prácticamente todo el peróxido de hidrógeno no reaccionado y
el catalizador ácido hidrosoluble. Pero también puede realizarse la ex-
tracción en forma menos completa y elaborarse el refinado obtenido ul-
20 teriormente según la invención.

La reconcentración del refinado procede por desti-
lación de todo el refinado o de una parte del refinado en forma en sí co-
nocida, p. ej. según el procedimiento de la Pte. p. s. e. RFD No.
2.262.970. Antes de la destilación, al refinado se agrega peróxido de
25 hidrógeno, destilándose el refinado conjuntamente con nuevo peróxido

1 de hidrógeno y produciéndose así la reconcentración por eliminación
destilativa de agua. Por lo general, se procede de tal manera que se
conduce el refinado, bajo adición de peróxido de hidrógeno, gastado en
la reacción con ácido carboxílico, como solución acuosa de H_2O_2 , en
5 la columna de destilación empleada para la reconcentración, siendo el
refinado y el peróxido de hidrógeno, por ejemplo antes de la entrega
adicional a la unidad de destilación, mezclados entre si. Pero el refi-
nado y el H_2O_2 en la correspondiente proporción cuantitativa pueden ser
conducidos también directamente en la unidad de destilación. En esto.
10 es posible introducir el refinado y el H_2O_2 acuoso en distintos puntos
en la unidad de destilación o bien se puede efectuar la edición en la
columna también en el mismo punto. De preferencia, la entrega de las
corrientes de cantidad en la columna de destilación procede en el pun-
to en el cual las relaciones de concentración en la columna coinciden
15 óptimamente con la concentración de la entrega .

En cuanto a la cantidad del nuevo peróxido de hidró-
geno que es aplicada conjuntamente con el refinado en la destilación
destinada para la eliminación de agua, se puede agregar una parte esen-
cial del nuevo peróxido de hidrógeno requerido en el procedimiento, p. ej.
20 por lo menos un 50% en peso de esta cantidad, al refinado antes de la
eliminación destilativa de agua, y el nuevo peróxido de hidrógeno restan-
te a la corriente de refinado reconcentrado.

Convenientemente se trabaja de tal manera que un
50 hasta 75 % en peso del nuevo peróxido de hidrógeno se agrega al
25 refinado de la extracción antes de la reconcentración, mientras que

1 el restante 25 a 50% en peso de la cantidad del nuevo peróxido de hidró-
geno requerido en el procedimiento es agregado al refinado despues
de la reconcentración efectuada.

5 En ésto a su vez la parte de nuevo peróxido de hi-
drógeno a agregar antes de la reconcentración del refinado puede ser
mezclada con el refinado antes de la entrada en la unidad de destilación,
o bien las dos corrientes pueden ser introducidas en un punto apropiado
separadamente en la mitad de destilación. La cantidad de nuevo peró-
xido de hidrógeno que no es agregada al refinado antes de la reconcen-
10 tración, puede entrar también directamente en la reacción del ácido
carboxílico. En este caso, lo mismo que en el caso de la adición de una
parte del nuevo peróxido de hidrógeno al refinado reconcentrado, siempre
que las corrientes parciales del nuevo peróxido de hidrógeno aplicadas
al procedimiento como soluciones acuosas naturalmente deben tener
15 cada vez las mismas concentraciones, deben cambiarse correspondien-
tamente las concentraciones de H_2O_2 y de catalizador ácido en el refina-
do reconcentrado, a fin de mantener la relación cuantitativa de H_2O_2 ,
de catalizador ácido y de agua necesaria para la reacción del ácido car-
boxílico, lo que convenientemente se hace de tal manera que la cantidad
20 de agua que se introduce en el procedimiento con la corriente parcial
del nuevo peróxido de hidrógeno agregada al refinado despues de la re-
concentración o entregada directamente en la reacción del ácido car-
boxílico, se elimina destilativamente, lo que preferiblemente procede
en la unidad de destilación que sirve para la reconcentración del refi-
25 nado.

1 Pero tambien es posible introducir en el proce-
dimiento corrientes parciales de peróxido de hidrógeno nuevo que
tienen una concentración diferente de H_2O_2 . Asi puede agregarse, por
ejemplo, un 70 % en peso de la cantidad requerida de peróxido de
5 hidrógeno nuevo al refinado de la extracción antes de la reconcentra-
ción como solución acuosa al 50 % en peso, mientras que el 30 % restan-
te del nuevo peróxido de hidrógeno es introducido en el procedimiento
como solución acuosa de H_2O_2 más altamente concentrada, por ejem-
plo como solución al 70 % en peso.

10 En una forma de realización preferida del pro-
cedimiento se procede de tal manera que la cantidad del
nuevo H_2O_2 que es agregada al refinado de la extracción antes de la
eliminación destilativa de agua, asciende a un 75 hasta 95 % en peso
de la cantidad total de nuevo peróxido de hidrógeno y que el restante 5
15 hasta 25 % en peso del nuevo H_2O_2 es agregado al refinado reconcentra-
do. En una forma bien particularmente preferida, se introduce el nue-
vo peróxido de hidrógeno en el procedimiento, agregándose la cantidad
total al refinado de la extracción antes de la reconcentración en una uni-
dad de destilación.

20 Como unidad de destilación para la reconcentración
del refinado, generalmente se emplea una columna de destilación que
está provista de una unidad evaporadora. Como columna de destila-
ción pueden emplearse las columnas usuales. Apropriadadas son, por
ejemplo, columnas de cuerpos de relleno o columnas de platos. Como
25 evaporadores son apropiados tambien dispositivos usuales, tales como

1 evaporadores de circulación, evaporadores de corriente de caída o evap-
poradores de capa delgada. De preferencia, se emplea un evaporador
de corriente de caída o un evaporador de capa delgada.

5 El peróxido de hidrógeno acuoso que con el refi-
nado entra en la columna de destilación, por lo general, es un peróxido
de hidrógeno corriente en el comercio. La concentración del peróxido
de hidrógeno es sin importancia para el procedimiento de la invención.
Por lo general, se emplea H_2O_2 de una concentración de 5 a 90 %, pre-
feriblemente de 30 a 75 %. El peróxido de hidrógeno acuoso puede estar
10 mezclado con estabilizadores. A título de ejemplo, en tran en conside-
ración estabilizadores, tales como los citados en "Gmelins Handbuch
der anorganischen Chemie", octava edición, tomo "oxígeno", entrega
7, 1966, páginas 2274-2275.

15 La destilación es realizada usualmente bajo presión
reducida.

Es conveniente trabajar a presiones de 10 a 250 mm
Hg. En muchos casos es particularmente ventajoso aplicar presiones de
50 a 150 mm Hg. La temperatura en el evaporador depende naturalmen-
te de la composición del producto de fondo y de la presión; la misma es
20 p. ej. de 40 a 120°C, preferiblemente de 60 a 85°C. Por lo general,
se eligen las condiciones de tal modo que la temperatura de fondo es in-
ferior a 85°C, preferiblemente inferior a 80°C.

El agua formada en la destilación puede contener
pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno. Por lo general, un con-
25 tenido de peróxido de hidrógeno menor de 0,2 % en peso en el destilado

1 acuoso es aún más ajustable. Pero también es posible conducir la des-
tilación de tal modo que en el destilado está contenido menos de un 0,1%
en peso de H_2O_2 . Naturalmente, componentes volátiles con vapor de agua
contenidos en el refinado pueden entrar en el destilado. Así, por ejemplo
5 pequeñas cantidades de ácido percarboxílico o ácido carboxílico no ex-
traídas pueden pasar con el agua al destilado. Por lo general, el con-
tenido del destilado acuoso en ácido percarboxílico y ácido carboxílico
está debajo de 2, respectivamente 1% en peso.

Como materiales de fabricación para la unidad son
10 - apropiados: vidrio, aceros esmaltados, aceros teflonizados, aceros afi-
nados antioxidantes que, además de hierro, contienen esencialmente to-
davía cromo y níquel, así como tántalo o circonio. Como aceros afina-
dos antioxidantes, a títulos de ejemplo, sea mencionado un material con
la designación DIN 1.4571 que, además de hierro, contiene 17,5% en
15 peso de cromo, 11,5% en peso de níquel, 2,25% en peso de molibdeno,
así como hasta 2% en peso de manganeso, hasta 1% en peso de silicio,
hasta 0,1% en peso de carbono y pequeñas cantidades de titanio, o un
material que, además, de hierro, contiene 25% en peso de cromo, 25%
en peso de níquel, 2,25% en peso de molibdeno y hasta 2% en peso de
20 manganeso, hasta 1% en peso de silicio, hasta 0,06% en peso de carbo-
no, así como pequeñas cantidades de titanio y según DIN es identificado
con el número 1.4577.

Particularmente apropiados son circonio o el acero
afinado con la designación de material DIN 1.4577. Para aquellas partes
25 de la columna de destilación que no entran en contacto con el catalizador,

1 ácido, pueden emplearse también otros materiales de fabricación, p. ej. aluminio.

La concentración del peróxido de hidrógeno en el refinado puede variar dentro de límites amplios. Por lo general, el refinado contiene 5 a 25, en la mayoría de los casos 6 a 15 % en peso de peróxido de hidrógeno. La concentración del catalizador ácido en el refinado es dependiente de la clase del catalizador ácido. Por lo general, la concentración del catalizador ácido en el refinado es de 10 a 50, en la mayoría de los casos, de 12 a 40% en peso.

10 Después de la reconcentración del refinado, por lo general, se obtiene una solución acuosa que contiene aproximadamente 20 a 40 % en peso de peróxido de hidrógeno y aproximadamente 15 a 45% en peso de catalizador ácido. Uno puede quedar también debajo o exceder de estas concentraciones.

15 En una forma de realización técnica del procedimiento según la invención, una solución acuosa conteniendo 25 a 35 % en peso de peróxido de hidrógeno y 25 a 40 % en peso de ácido sulfúrico, se hace reaccionar con ácido propiónico a una proporción molar de peróxido de hidrógeno: ácido propiónico = 0,8 : 1,5-1. La mezcla de equilibrio formada es extraída con benceno. Como extracto se obtiene una solución ben-
20 cénica conteniendo 15 a 25 % en peso de ácido perpropiónico. El refinado contiene 8 a 15 % en peso de peróxido de hidrógeno, 30 a 45% en peso de ácido sulfúrico, menos de un 0,2 % en peso de ácido perpropiónico y menos de un 0,2 % en peso de ácido propiónico.

25 El refinado es transferido a una unidad de destila-

1 ción conjuntamente con la cantidad de peróxido de hidrógeno acuoso al
50 % corriente en el comercio que corresponde a la cantidad gastada de
 H_2O_2 en la reacción de ácido propiónico a ácido perpropiónico. La unidad
de destilación consta de una columna de platos con campana y de un evapo-
5 rador de corriente de caída. A una presión debajo de 150 mm Hg y a una
temperatura del evaporador de 50 a 90°C continuamente se destila por la
cabeza tanta agua como entra en la columna continuamente en forma del
peróxido de hidrógeno acuoso al 50 % y como es formada en la reacción
de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico. La composición del pro-
10 ducto de fondo de la columna de destilación asciende a aproximadamente
25 a 35 % en peso de peróxido de hidrógeno y a 25 a 40 % en peso de
ácido sulfúrico; el resto es agua. Peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico
pueden formar también en parte ácido de Caro. Por ejemplo, pueden exis-
tir 1 a 10 % en peso de ácido de Caro. El destilado contiene menos de
15 0,1 % en peso de peróxido de hidrógeno y aproximadamente 0,5% en pe-
so de ácido perpropiónico. El rendimiento en ácido perpropiónico en so-
lución bencénica, calculado sobre el peróxido de hidrógeno aplicado en el
procedimiento, asciende a más de 95 %.

Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente
20 el hecho de que puede ser logrado un rendimiento final tan elevado en ácido
percarboxílico si, conforme al procedimiento según la invención, la can-
tidad de nuevo peróxido de carbono necesaria para la reacción continua
de ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno, no es agregada exclusi-
vamente en la misma etapa de reacción, sino total o parcialmente es agre-
25 gada en la elaboración destilativa del refinado para la devolución del

1 peróxido de hidrógeno no reaccionado contenido en el refinado y del
catalizador ácido.

Ejemplo 1.

5 El equipo de aparatos consta de un sistema de reac-
ción , de un sistema de extracción y de una unidad de destilación. Como
sistema de reacción sirve un tubo de permanencia provisto de cuerpos de
relleno, de una longitud de 50 cm y de un diámetro de 5 cm. El sistema
de extracción comprende una columna de platos perforados de pulsación
que está provisto de 80 platos y tiene 4 m de longitud y 2,5 cm de
10 diámetro. La unidad de destilación consta de una columna de platos con
campana provista de un evaporador de película de caída y que tiene una
longitud de 1 m y de un diámetro de 5 cm.

Al sistema de reacción son suministrados contínuamente por hora 619 g de una solución acuosa que contiene 32,8% en peso
15 de ácido sulfúrico, 29,1 % en peso de peróxido de hidrógeno y 5,8 % en peso
de ácido de Caro y que es tomada como producto de fondo de la unidad
de destilación, así como 415 g (5,6 moles) de ácido propiónico. La pro-
porción molar de peróxido de hidrógeno: ácido propiónico en la mezcla
que entra en el sistema de reacción, es de 1:1, calculándose el peróxido
20 de hidrógeno contenido en el ácido de Caro como H_2O_2 libre. En el tubo
de permanencia que sirve como sistema de reacción, esta mezcla es ca-
lentada durante 20 minutos a $38^{\circ}C$, transformándose el ácido propiónico
suministrado en un 59 % en ácido perpropiónico. Detrás del tubo de per-
manencia se obtiene una corriente de producto enfriada hasta $20^{\circ}C$ que se
25 forma en una cantidad de 1034 g/hora y que tiene la siguiente composición:

1 28,8% en peso de ácido perpropiónico, 16,46% en peso de ácido propiónico,
19,6% en peso H_2SO_4 , 3,47 % en peso de ácido de Caro, 6,54% en peso de
 H_2O_2 y 25,15% en peso de agua. Esta corriente de producto es suminis-
trada al sistema de extracción y es extraída en la columna de platos per-
5 forados con benceno en contracorriente a una temperatura de $20^{\circ}C$, condu-
ciéndose la solución acuosa que contiene ácido perpropiónico, al extremo
superior de la columna de reacción y entregándose el benceno empleado
como agente de extracción en una cantidad de 961 g/hora en la parte infe-
rior de la columna. Como extracto se obtienen por hora 1439 g de una so-
10 - lución bencénica al 20,67 % de ácido perpropiónico que, además, contiene
todavía 11,78 % en peso de ácido propiónico, así como 0,69 % en peso de
agua y 0,07% en peso de peróxido de hidrógeno. La solución formada como
refinado que contiene 36,5% en peso de ácido sulfúrico, 11,98 % en peso
de peróxido de hidrógeno y 6,45 % en peso de ácido de Caro, así como
15 0,1% en peso de ácido propiónico y 0,07 % en peso de ácido perpropiónico
y que es retirada de la columna de extracción en una cantidad de 536 g
por hora, es conducida a la unidad de destilación, siendo esta mezcla
reunida con 194 ml/hora de una solución acuosa al 50 % en peso de peróxido
de hidrógeno ($\overset{\wedge}{=} 115,9 \text{ g de } H_2O_2 = 3,408 \text{ moles}$). La columna de desti-
20 lación se hace operar a una presión de 50 mm Hg. A una temperatura de
fondo de $65^{\circ}C$, a una temperatura de cabeza de $35^{\circ}C$ y a una relación de
reflujo de 0,5 se destilan por hora 168 ml de agua. El destilado contiene
0,23 % en peso de ácido perpropiónico y 0,35 % en peso de ácido propió-
nico, así como pequeñísimas cantidades de peróxido de hidrógeno. Del
25 fondo de la columna de destilación se descargan por hora 619 g de una

1 solución acuosa que contiene ácido sulfúrico, ácido de Caro y peróxido
de hidrógeno en la composición ya mencionada arriba y que es devuelta
conjuntamente con ácido propiónico al sistema de reacción.

El rendimiento de ácido perpropiónico en el extracto
5 bencénico asciende a un 96,95 %, calculado sobre la cantidad de peróxido
de hidrógeno aplicada al procedimiento.

Ejemplo 2 (Ejemplo de comparación)

Se trabaja en el mismo equipo de aparatos que el
descrito en el Ejemplo 1. Al sistema de reacción y de extracción se su-
10 ministran por hora las mismas corrientes de cantidad de las composiciones
mencionadas en el Ejemplo 1. Como extracto vuelven a obtenerse por
hora 1439 g de una solución bencénica al 20,67 % en peso de ácido perpro-
piónico que, además, contiene 11,78 % en peso de ácido propiónico, 0,69%
de agua y 0,07 % de peróxido de hidrógeno. Del mismo modo, como refina-
15 do de la extracción, vuelven a formarse por hora 556 g de una solución
acuosa que tiene la siguiente composición: 36,5 % en peso de ácido sul-
fúrico, 11,98 % en peso de peróxido de hidrógeno, 6,45 % en peso de ácido
de Caro, así como 0,07 % en peso de ácido perpropiónico y 0,1 % en peso
de ácido propiónico. Este refinado, sin que fué reunido previamente con
20 el peróxido de hidrógeno a aplicar en el procedimiento, es ahora conducido
directamente a la columna de destilación del Ejemplo 1, que se hace ope-
rar a una presión de 50 mm Hg, donde por hora se sacan 185 ml de agua
con un contenido de 0,21 % en peso de ácido perpropiónico y 0,32 % en
peso de ácido propiónico como producto de cabeza. Del fondo de la columna
25 es retirada, en una cantidad de 365 g/hora, una solución que contiene

1 9,84 % en peso de ácido de Caro, 55,62 % en peso de ácido sulfúrico, 14,52%
en peso de peróxido de hidrógeno, así como 20 % en peso de agua. Esta
solución es enfriada hasta temperatura ambiente, entonces es mezclada
con 213 ml/hora de una solución acuosa al 50 % en peso de peróxido de
5 hidrógeno ($\overset{\Delta}{=} 127,1 \text{ g H}_2\text{O}_2 \overset{\Delta}{=} 3,74 \text{ moles}$), después de lo cual la mezcla
resultante (619 g/h) que ahora vuelve a contener 5,8 % en peso de ácido
de Caro, 32,8 % en peso de ácido sulfúrico, 29,1 % en peso de peróxido
de hidrógeno y 32,3 % en peso de agua, vuelve a ser conducida conjunta-
mente con 415 g de ácido propiónico por hora al sistema de reacción. El
10 rendimiento de ácido perpropiónico en el extracto bencénico (297,4 g/
hora $\overset{\Delta}{=} 3,304 \text{ moles / hora}$), calculado sobre el peróxido de hidrógeno apli-
cado por hora) asciende a 88,38 % solamente. -

Descrita suficientemente la naturaleza
del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
15 debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
dicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción con-
20 tina de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos por
reacción de peróxido de hidrógeno acuoso con el correspondien-
te ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido hi-
drosoluble, por extracción de la mezcla de reacción obtenida
con un disolvente orgánico y por devolución a la reacción el
25 refinado conteniendo peróxido de hidrógeno después de su re-

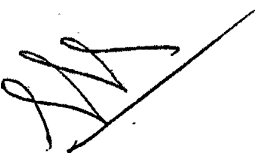
concentración por eliminación destilativa de agua, caracterizado porque a la referida destilación para la eliminación de agua se aplica dicho refinado conjuntamente con por lo menos una parte de la cantidad total del peróxido de hidrógeno que corresponde esencialmente al consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción, y bajo presión reducida se elimina destilativamente aquella cantidad de agua que corresponde esencialmente a la suma resultante del agua de reacción formada en dicha reacción y del agua suministrada al procedimiento con los productos de partida, y el producto residual de la destilación se devuelve a la reacción.

5
10
15
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción de peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico de 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico como ácido carboxílico.

20
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador ácido hidrosoluble.

25
5.- Procedimiento según las reivindicaciones



ciones 1 a 11, caracterizado porque se realiza la destilación a temperaturas de 60 a 85°C.

5 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se realiza la destilación a una presión debajo de 150 mm Hg.


14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se realiza la destilación con el empleo de un evaporador de capa delgada o de un evaporador de corriente de caída.

10 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en la destilación, se elimina agua con un contenido de menos de 0,1 % en peso de peróxido de hidrógeno.

15 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque, en la destilación para la eliminación de agua, se aplica por lo menos un 50 % en peso del peróxido de hidrógeno que corresponde al consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción.

20 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque, en la destilación para la eliminación de agua, se aplica un 50 hasta un 75 % en peso del peróxido de hidrógeno que corresponde al consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción.

25 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque, en la destilación para



la eliminación de agua, se aplica un 75 hasta un 95 % en peso del peróxido de hidrógeno que corresponde al consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción.

5 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque, en la destilación para la eliminación de agua, se aplica todo el peróxido de hidrógeno que corresponde al consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción.

10 20.- Procedimiento para la producción continua de soluciones orgánicas, de ácidos percarboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 28 ABR. 1976

15

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, y

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER.

GONZALEZ ABENIO Y ERBEI
Firmados L. Costa Forcadell